JUL 1 3 1933

NEUE FOLGE · BAND 137 · HEFT 9–12

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Odessaer Chemisch-Technologischen Institut, Laboratorium für quantitative Analyse
T. G. Kowalew und W. W. Illarionow: Untersuchungen über die dielektrischen Konstanten von Naphthaprodukten 257

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors (Finnland)
Terje Enkvist: Über die Konstitution des Santenons und der Santensäure. Mit 3 Figuren 261

Mitteilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien)
Kushal Chand Gulati und Krishnasami Venkataraman: Nachtrag und Berichtigung zu der Arbeit „Über den Farbstoff des Akazienholzes" 294

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg
Hans Meerwein und Heinz Sönke: Untersuchungen über die Ring-Kettentautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen, II 295

Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin
Helmuth Scheibler, Johannes Jeschke und Willy Beiser: Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Furfurol-diacetat 322

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg
R. Stollé: Über die Umsetzung von Diacidylhydrazidchloriden mit Stickstoffnatrium. (Nach Versuchen von O. Kramer, E. Schick und H Erbe) 327

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau
K. H. Slotta und G. Szyszka: Über β-Phenyl-äthylamine. III. Mitteilung: Neue Darstellung von Mescalin. Mit 1 Figur 339

Mitteilungen aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag
Hanns John: Zur Kenntnis des Carvacrols, I. p-Aceto-carvacrol . 351
Hanns John: Zur Kenntnis des Carvacrols, II. o-Aceto-carvacrol . 365

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18b

Wenn Sie eine Stellung in Tokio oder Buenos-Aires annähmen

so würden Sie auch dort S. & S. Filtrierpapiere vorfinden. Und es hat seinen guten Grund, daß heute in den Laboratorien der ganzen Welt unsere Erzeugnisse bevorzugt werden: Unsere jahrzehntelange Erfahrung in Verbindung mit fortschrittlichen Herstellungsmethoden garantiert in jeder Beziehung eine absolute Zuverlässigkeit der S. & S. Filtrierpapiere.

FILTRIER-PAPIERE

» vorbildlich seit über 50 Jahren «

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · DÜREN/RL.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 137, Heft 9—12 Juni 1933

Mitteilung aus dem Odessaer Chemisch-Technologischen Institut, Laboratorium für quantitative Analyse

Untersuchungen über die dielektrischen Konstanten von Naphthaprodukten

Von T. G. Kowalew und W. W. Illarionow

(Eingegangen am 18. April 1933)

Die zahlreichen Untersuchungen über die dielektrische Konstante der Naphthaprodukte, vornehmlich von Petroleum und Paraffin, liefern Werte, die nicht im vollen Einklang miteinander stehen, was zum Teil von den Methoden sowie von der Differenz der Versuchstemperaturen abhängend, in der Hauptsache durch die ungleiche Herkunft der zu prüfenden Stoffe verursacht wird. So bewegen sich z. B. die Ergebnisse für Petroleum zwischen 1,99 und 2,23.[1]) (Nach Lecher beträgt die Konstante sogar 2,35.)[2])

In neuester Zeit hat Pesheux[3]) zwecks Präzisierung unserer Vorstellungen von dieser Konstante Bestimmungen bei einer Reihe von Naphthaprodukten vorgenommen, indem er nebeneinander Siede- und Schmelztemperatur sowie die spezifischen Gewichte feststellte. Er kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlusse, daß die dielektrische Konstante mit der Zunahme der Dichte, also der Größe des Moleküls, wächst.[4]) Immerhin ist auch bei dieser die Herkunft der

[1]) E. Cohn u. L. Arons, Wied. Ann. **33**, 24 (1888); A. Winkelmann, ebenda **38**, 161 (1889); L. Arons u. Rubens, ebenda **42**, 581 (1891); Clark, Phys. Review **6**, 120 (1898).

[2]) Lecher, Wied. Ann. **42**, 142 (1891).

[3]) Pesheux, Compt. rend. **183**, 530 (1926).

[4]) Landolt u. Jahn haben gezeigt [Z. f. phys. Chem. **10**, 289 (1892)], daß das ε der Kohlenwasserstoffe mit der Zunahme des Molekulargewichts steigt; vgl. Nernst, ebenda **14**, 622 (1894); vgl. Dobrosserdow, Ž. r. ch. O. **43**, 73 (1911).

Untersuchungsobjekte nicht angebenden Arbeit eine gewisse Unvollständigkeit zu verzeichnen. Wäre nun die Herkunft und folglich auch die Zusammensetzung der Fraktion bekannt, so würde man in der Lage sein, den *DE*-Wert mit der Konstitution der Komponenten in Zusammenhang bringend, die Natur der dielektrischen Eigenschaften der Erdöle tiefer zu ergründen und jene Konstante zur praktischen Analyse zu verwerten.

Unsere Untersuchungen über die uns aus dem Forschungsinstitut für Erdöle in Grosny von Herrn Prof. A. N. Ssachanow, dem wir an dieser Stelle unseren verbindlichen Dank aussprechen, in liebenswürdiger Weise zugestellten Destillate von paraffinhaltiger Grosny-Naphtha sollen jene Lücke teilweise ausfüllen. Geprüft wurden Destillationsprodukte von Petroleum an bis Zylinderöl inklusive bei normalen Entnahmetemperaturen.[1])

Die neuesten in dem erwähnten Institute ausgeführten Untersuchungen[2]) über die Zusammensetzung der Erdöle deuten auf einen scharf ausgesprochenen Methancharakter dieser Naphthasorten hin, d. h. auf das Vorherrschen von Kohlenwasserstoffen mit offener Kette, wenigstens in den niedrigen Fraktionen. Die annähernde Zusammensetzung der Fraktionen ist diese:

Für	Aromatische	Naphthen-	Methanverbindungen
Petroleumdestillat . . .	18%	23%	59%
leichtes Solaröldestillat	annähernd dasselbe wie für Petroleum		
schweres „	13%	59%	28%
Spindelöl	13	70	17
Maschinenöl	14	71	15

Die chemische Untersuchung der Aromatischen der Petroleumdestillate zeigt, daß es sich um Benzolabkömmlinge mit mehr oder weniger langen Ketten in verschiedener Anzahl handelt. Weiterhin finden wir Naphthalin- und Anthracenabkömmlinge in fortwährend zunehmender Menge, die im Maschinenöl bereits allein den aromatischen Bestandteil der Gruppe ausmachen.

---

[1]) Abhandl. des wissenschaftl. Forschungslaboratoriums in Grosny. Einzelausgabe (1926) (russisch) S. 165.

[2]) Abhandl. des Instituts in Grosny. Einzelausgabe (1931) (russisch).

Die Naphthengruppe ist nicht so vollständig untersucht, besonders im paraffinhaltigen Erdöl. In dieser Gruppe dürfen wir höchstwahrscheinlich mit steigender Siedetemperatur der Destillate eine Zunahme der Länge und Anzahl der Seitenketten bei zwei, höchstens drei Cyclen voraussetzen. Bei den Derivaten der Methanreihe wurde das Vorhandensein von normalen und von Isoprodukten in allen Fraktionen beobachtet. Die Molekulargröße nach Fraktionen aller Gruppen vom Petroleum bis zum Maschinenöldestillat entspricht etwa der Ordnung von 14—15 C bis 30 C im Molekül.

Was die dielektrischen Konstanten der Erdölprodukte anlangt, so sollen hier noch die der individuellen Kohlenwasserstoffe erörtert werden. Es ist bereits von Landolt und Jahn[1]) gezeigt worden, daß ε in den homologen Reihen von Kohlenwasserstoffen mit der Zunahme des Molekulargewichts steigt. Jedoch wird der DE-Wert durch die innige Abhängigkeit dieser Eigenschaft von der Konstitution der Moleküle so stark beeinflußt, daß, diese Bedingung als Regel vorausgesetzt, oft scharf ausgesprochene Anomalien zu verzeichnen sind. Wir geben nachstehend einige Konstanten zur schärferen Beleuchtung unseres Materials.

Benzol	$\varepsilon_{\sim}^{18^0} = 2{,}288$	Phenanthren	$\varepsilon_{720}^{21{,}7^0}$ etwa 2,9
Pseudocumol	$\varepsilon_{\sim}^{17^0} = 2{,}415$	Hexan	$\varepsilon_{\sim}^{14{,}1^0} = 1{,}859$
Naphthalin	$\varepsilon_{720}^{22{,}1^0}$ etwa 2,7	Dekan	$\varepsilon_{\sim}^{13{,}8^0} = 1{,}966$
Acenaphthen	$\varepsilon_{720}^{21{,}4^0}$ etwa 3		

Aus diesen Werten erhellt, daß der Eintritt jedes neuen Ringes die ε des Stoffes in merklicher Weise steigert, die bei der Vermehrung der Verlängerung der Ketten sich nicht so auffällig verändert. Leider sind die Naphthenverbindungen in dieser Richtung gar nicht untersucht, doch können wir für deren Konstanten Werte voraussetzen, die zwischen denen der Paraffin- und aromatischen Kohlenwasserstoffe liegen. Für die Naphthene des untersuchten Naphthas müssen die dielektrischen Konstanten infolge des Vorhandenseins von langen Ketten und einer geringen Anzahl von Ringen verhältnismäßig niedrig sein, indem sie sich der ε der Paraffine

[1]) a. a. O.

nähern, die je nach der Größe des Moleküls zwischen 2,15 und 2,30 liegt.

Im Hinblick auf das Überwiegen von Methanderivaten in den ersten Gruppen und von Naphthenkohlenwasserstoffen mit besagter Konstitution in den höheren Fraktionen sind wir berechtigt, das ε für das Petroleumdestillat mit etwa 2, für das Maschinen- und Zylinderöldestillat mit etwa 2,4 und für die Zwischenprodukte einen die Mittelstellung zwischen diesen einnehmenden *DE*-Wert zu erwarten.

Zu unseren Daten bemerken wir noch, daß wir parallel mit der Bestimmung des *DE*-Wertes (mittels des Apparates von Nernst) den Lichtbrechungsexponenten bei 15° und 20° (Refraktometer Abbe mit Wolnysystem) bestimmt und das auf den Etiketten der eingelieferten Proben angegebene spezifische Gewichte nachgeprüft haben.

	Entnahmetemperat. in Grad	d	n_D bei 15°	n_D bei 20°	$\varepsilon_{\sim}^{13°}$
Petroleumdestillat . . .	200—270	$d_4^{17°} = 0{,}81183$	1,45300	1,45088	2,020
Leichtes Solaröldestil.	270—300	$d_4^{15{,}7°} = 0{,}81986$	1,45825	1,45622	2,035
Schweres Solaröldestil.	300—450	$d_4^{13{,}9°} = 0{,}85052$	1,47297	1,47082	2,148
Spindelöldestillat . . .	450—500	$d_4^{14{,}25°} = 0{,}86046$	1,48301	1,47610	2,244
Maschinenöldestillat . .	500—550	$d_4^{14°} = 0{,}90161$	1,49835	1,49772	2,382
Zylinderöldestillat . . .	oberhalb 550	pyknometrisch nicht ermittelt	1,50138	1,49918	2,478[1]

Zusammenfassung

Die vollkommene Übereinstimmung der *DE*-Werte sämtlicher Destillate mit unserer Prognose spricht erneut für die Bedeutung dieser Konstante bei der Identifizierung von Stoffen.[2] Somit stellt die *DE* eine charakteristische, für die Ermittlung von Herkunft und Zusammensetzung der Erdölprodukte wertvolle Größe dar.

[1] Was das $\varepsilon = 2{,}7$, für Vaselinöl ermittelt von Clark, anlangt, so kann man annehmen, daß aromatische Verbindungen den Hauptbestandteil dieses Produkts bildeten.

[2] Kowalew u. Illarionow, dies. Journ. **135**, 305, 327 (1932).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors (Finnland)

Über die Konstitution des Santenons und der Santensäure

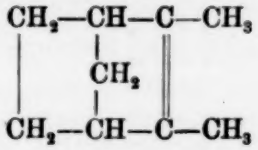
Von **Terje Enkvist**

Mit 3 Figuren

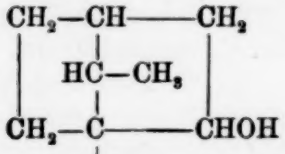
(Eingegangen am 27. April 1933)

1. Übersicht einer neuen Bestimmung der Konstitution des Santenons

Die von Semmler[1]) aufgestellte Strukturformel des in der Natur ziemlich weit verbreiteten niederen Terpenhomologen Santen (I) ist durch die Ergebnisse mehrerer abbauenden Oxydationen (Semmler[2]), Palmén[3]) und durch die Totalsynthesen des Santens von Komppa[4]), Ruzicka[5]) und Diels[6]) als genügend bewiesen zu betrachten. Dasselbe galt bis jetzt nicht für die ebenfalls von Semmler angegebene Konstitution des aus Santen leicht darzustellenden Alkohols α-Santenol (II) sowie



I = Santen



II = α-Santenol

[1]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. **40**, 4465 (1907).

[2]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. **40**, 4594 (1907); **41**, 385 u. 866 (1908).

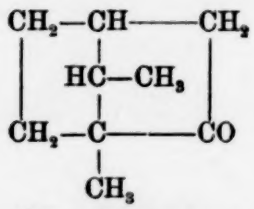
[3]) J. Palmén, Diss. Helsingfors 1914, S. 24 u. 33.

[4]) G. Komppa u. S. V. Hintikka, Bull. Soc. Chim. France [4] 21, 13 (1917).

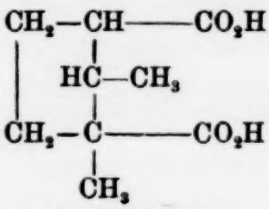
[5]) L. Ruzicka u. Fr. Liebl, Helv. chim. Acta **6**, 267 (1923).

[6]) O. Diels u. K. Alder, Ann. Chem. **486**, 202 (1931).

seiner Oxydationsprodukte Santenon (III) und Santensäure (IV). Das α-Santenol entsteht aus Santen durch eine Wagnersche Umlagerung. Falls diese normal, als gewöhnliche Retropina-



III = Santenon



IV = Santensäure

kolinumlagerung oder als Umlagerung von dem Typus Isobutylbromid → tertiäres Butylbromid verläuft, kann aus der Formel des Santens nur die Semmlersche Formel des α-Santenols hergeleitet werden. Man könnte sich aber denken, daß die Umlagerung abnorm verliefe. In der Tat ist die Struktur des Santenons mehr oder weniger angezweifelt[7]) oder doch als nicht endgültig bewiesen angesprochen worden.[8])

In der Absicht, diese Frage aufzuklären, habe ich[9]) eine neue Konstitutionsbestimmung des Santenons vorgenommen. Sie besteht aus folgenden Teilen:

a) Eine Totalsynthese einer neuen, mit der Santensäure isomeren Säure, die Cis-Allosantensäure, deren Struktur durch die Synthese feststeht.

b) Überführung der Santensäure in die Cis-Allosantensäure, wodurch bewiesen wird, daß die beiden Säuren Cis-trans-isomere sind, und also derselben ebenen Strukturformel entsprechen. Damit ist die Konstitution der Santensäure bewiesen.

c) Überführung der Santensäure in Santenon. Dadurch wird die Konstitution des Santenons aus der Struktur der Santensäure hergeleitet.

---

[7]) J. Palmén, Finska Kemistsamfundets Meddelanden **36**, 11 (1927); G. Komppa, 17. Skandinaviska Naturforskarmötets 1923, Förhandlingar och föredrag. 331 (1925).

[8]) L. Ruzicka u. Fr. Liebl, Helv. chim. Acta **6**, 267 (1923); N. J. Toivonen, Acta Chemica Fennica **2**, 171 (1929).

[9]) T. Enkvist, Diss. Helsingfors 1932.

2. Totalsynthese der mit der Santensäure isomeren Cis-Allosantensäure*)

I. Der Gang der Synthese

Die Synthese wurde in ihren Grundzügen analog mit der bekannten Camphersäure-synthese von Komppa[10]) ausgeführt, wenn auch mit einigen wichtigen Abweichungen.

Folgendes Schema gibt eine Übersicht (vgl. die folgende Seite).

Der Anfang dieser Reaktionsfolge besteht aus früher bekannten Verbindungen und Reaktionen; die Verbindung mit Formel V ist von Dieckmann[14]) dargestellt worden.

Für die unten angegebenen cyclischen neuen Verbindungen schlage ich folgende Namen vor:

Formel	Name
V	Diketo-aposantensäure-diäthylester
VII	Diketo-santensäure-diäthylester
VIII	Mono-oxysantensäure
IX	Isosantenensäure

*) Hier möge bemerkt werden, daß auch G. Komppa eine ähnliche Synthese ausgeführt und vorläufig beschrieben hat. Das war mir bei der Ausführung meiner Synthese leider unbekannt, weil ich im Anfang meiner Arbeit eine nicht im Chemischen Zentralblatt referierte, an schwer zugänglicher Stelle erschienene vorläufige Mitteilung[11]) Komppas nicht gelesen hatte. Wie aus einem Vergleich der vorläufigen Mitteilungen des genannten Forschers[12]) mit den meinigen[13]) hervorgeht, habe ich die meisten und wichtigsten betreffenden Verbindungen, besonders die Endprodukte, mindestens ein halbes Jahr früher beschrieben unter Angabe von Schmelzpunkt, Analysen usw.

An dieser Stelle unterlasse ich jedoch die Behandlung der von Komppa genügend beschriebenen Verbindungen und Reaktionen und führe nur die auch in dem gemeinsamen Forschungsgebiet vorhandenen, teilweise bedeutsamen Verschiedenheiten an.

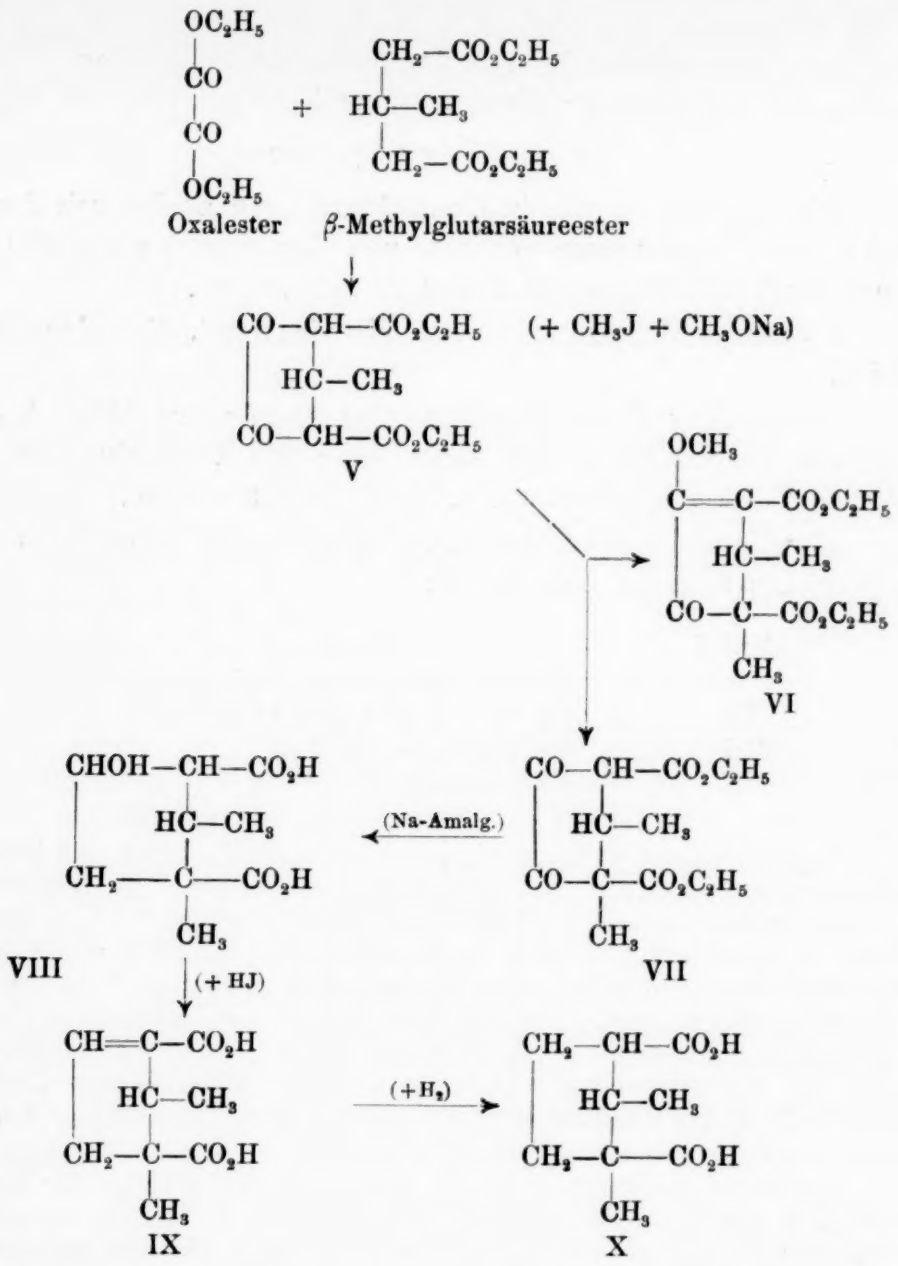
[10]) G. Komppa, Ann. Chem. **370**, 209 (1909).

[11]) G. Komppa, 17. Skandinaviska Naturforskarmötet 1923, Förhandlingar och föredrag 331 (1925).

[12]) G. Komppa, 17. Skandinaviska Naturforskarmötet 1923, Förhandlingar och föredrag 331 (1925); Ber. **65**, 1708 (1932).

[13]) T. Enkvist, Finska Kemistsamfundets Meddelanden **40**, 81 (1931); **41**, 74 u. 85 (1932); Chem. Zentralbl. **1933**, I, 2096—2097.

[14]) W. Dieckmann, Ber. **32**, 1932 (1899).



Die Ausbeute an den verschiedenen Produkten entspricht bei der Totalsynthese der Cis-Allosantensäure ungefähr den Ausbeuten bei der Synthese der Camphersäure.

Beim Methylieren vom Diketo-aposantensäure-diäthylester wurde, ganz analog der entsprechenden Stufe der Camphersäuresynthese, außer dem in Soda löslichen enolisierten Diketosantensäure-ester, auch ein Neutralprodukt erhalten. Dieses

zeigte keine Enolreaktion und entspricht wahrscheinlich der Formel VI; es wurde nicht näher untersucht.

II. Mono-oxysantensäure, ein bemerkenswertes Zwischenprodukt

Der erste wichtige Unterschied zwischen vorliegender Totalsynthese und anderen gleichartigen[15]) ist der Umstand, daß hier aus dem Reaktionsprodukt nach dem Behandeln von Diketo-santensäure mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Einleiten von Kohlendioxyd ein schön krystallisierender Körper isoliert wurde, der, wie die Ergebnisse von Elementaranalysen und Titrierungen zeigen, eine Dicarbonsäure mit nur fünf Sauerstoffatomen, $C_9H_{14}O_5$, ist. Diese Verbindung $C_9H_{14}O_5$ kann kaum anderes als eine Mono-oxydicarbonsäure sein, wenn man beachtet, daß sie beim darauffolgenden Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor eine ungesättigte Säure $C_9H_{12}O_4$ (Isosantenensäure) gibt.

Die in krystallisierter Form abgeschiedene Mono-oxysantensäure bildete immer nur einen Bruchteil, höchstens 30%, von dem ganzen Reaktionsprodukt. Sie muß doch jedenfalls der Körper sein, aus dem in erster Linie die Isosantenensäure entsteht, denn diese bildet sich sowohl reiner als auch in viel besserer Ausbeute aus krystallisierter Mono-oxysantensäure als aus dem sirupartigen Rohprodukt.

Der Platz der Hydroxylgruppe in der Mono-oxysantensäure ist vermutlich jener, der in der Formel VIII angegeben wird; wenigstens erklärt sich dadurch die Bildung der Isosantenensäure am ungezwungensten.

III. Die Isosantenensäure und deren katalytische Hydrierung

Die bei der Totalsynthese erhaltene ungesättigte Dicarbonsäure, $C_9H_{12}O_4$, Schmp. 198—199°, erwies sich als mit der Santenensäure (Schmp. 169—170°) Aschans nicht identisch. Die neue Säure wird Isosantenensäure genannt. Man kann, wegen der Analogie mit der Synthese der Camphersäure, am

[15]) G. Komppa, Ann. Chem. **370**, 209 (1909); **368**, 126 (1909); Ber. **44**, 858 (1911); **65**, 1708 (1932).

nächsten erwarten, daß sie der Struktur IX entspricht. Das stimmt auch gut mit der Tatsache, daß die Isosantenensäure beim Behandeln mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur kein Anhydrid bildet; eine Säure mit der Formel IX soll nämlich nach der bekannten Bredtschen Regel nicht zur Anhydridbildung fähig sein.

Bei der Fortsetzung der Totalsynthese wurde die Isosantenensäure direkt nach Skita in essigsaurer Lösung bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff von etwa 1 Atm. Überdruck unter Verwendung einer nach dem Keimverfahren dargestellten kolloidalen Platinlösung als Katalysator hydriert. Das ist eine Abweichung vom Verfahren von Komppa sowohl bei den Synthesen von Campher-, Apocampher-[16]) und Äthylapocampher-säure[17]) als auch bei seinem Versuch zur Totalsynthese der Santensäure.[18])

Bei der Hydrierung der Isosantenensäure entstand als Hauptprodukt in guter Ausbeute eine gesättigte Dicarbonsäure $C_9H_{14}O_4$ (Schmp. 151—152°), die durch Einwirkung von Acetylchlorid bei Zimmertemperatur leicht ein Anhydrid bildet. Das Anhydrid schmilzt bei 93°; seine Krystallform weicht stark von der des Santensäureanhydrids ab. Die Säure ist also mit der Santensäure nicht identisch; sie wird Cis-Allosantensäure genannt.

3. Geometrisch isomere Formen der Santensäure

Wie soll man es nun deuten, daß bei der Totalsynthese Cis-Allosantensäure und nicht Santensäure entsteht?

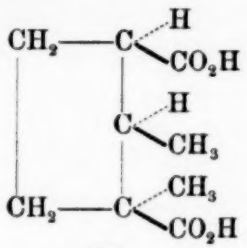
Eine Umlagerung bei der Totalsynthese muß als ausgeschlossen angesehen werden, weil bei den analogen Synthesen der Campher-, Apocampher- und Äthylapocamphersäure keine Umlagerung stattfindet.

Die Erklärung des Resultates der Totalsynthese der Cis-Allosantensäure ist, wie unten näher dargelegt wird, die, daß die Cis-Allosantensäure und die Santensäure derselben ebenen Formel entsprechen und also nicht struktur-, sondern nur geometrisch(cis-trans)-isomer sind.

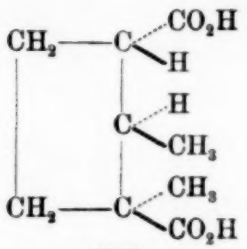
---

[16]) G. Komppa, Ann. Chem. **368**, 126 (1909); **370**, 209 (1909).
[17]) G. Komppa, Ber. **44**, 858 (1911).
[18]) G. Komppa, Ber. **65**, 1708 (1932).

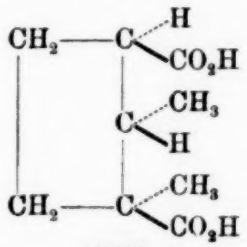
Eine Verbindung mit der oben angegebenen Formel der Santensäure (IV) kann außer in acht optisch aktiven, auch in folgenden vier verschiedenen, geometrisch isomeren (racemischen) Formen auftreten:



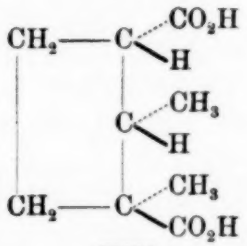
XI



XII



XIII



XIV

Von diesen sollen zwei, XI und XIII, Cis-Dicarbonsäuren sein, die leicht in ihre Anhydride übergehen, und die beiden anderen Trans-Dicarbonsäuren, die nicht eigene Anhydride bilden können.

Die beiden Trans-Säuren stehen in demselben Verhältnis zu je einer Cis-Säure wie die Isocamphersäure zur Camphersäure. Man darf deshalb erwarten, aus den beiden Cis-Säuren je eine entsprechende Trans-Säure durch Umlagerung mit denselben Reagenzien zu erhalten, die die Überführung von Camphersäure in Isocamphersäure bewirken. Weil sowohl die Santensäure als auch die Cis-Allosantensäure leicht eigene Anhydride bilden, müssen sie, falls sie geometrisch isomer sind, je einer der Formeln XI und XIII entsprechen. Bei Umlagerung mit Salzsäure in Eisessiglösung[19]) sollten sie in je eine nicht anhydridbildende isomere Trans-Säure übergehen.

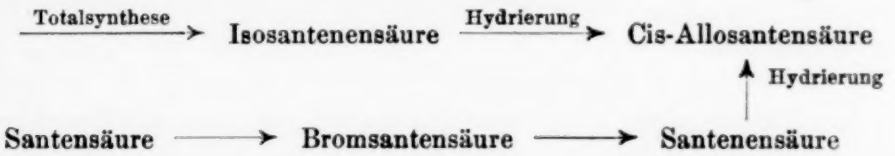
In der Tat verhalten sie sich auch so. Die Cis-Allosantensäure ging bei der genannten Behandlung zu etwa 70% in eine neue, nicht anhydridbildende Säure $C_9H_{14}O_4$, Schmp. 129

[19]) O. Aschan u. V. Havulinna, Öfversigt af Finska Vetenskaps-societetens Förhandlingar 59 A, Nr. 10 (1916/17).

bis 130°, über, die Trans-Allosantensäure genannt wird. Die Santensäure gab ihrerseits etwa 30% Trans-Santensäure $C_9H_{14}O_4$, Schmp. 166—167°. Die Trans-Santensäure ging, in Analogie mit der Isocamphersäure, beim trocknen Erhitzen in Santensäureanhydrid über. Der entsprechende Versuch mit Trans-Allosantensäure konnte wegen Mangels an Substanz nicht ausgeführt werden.

4. Die Überführung der Santensäure in die Cis-Allosantensäure, ein Beweis, daß die genannten Säuren cis-trans-isomer sind

Ein Beweis, daß die Santensäure und die Cis-Allosantensäure in der Tat cis-trans-isomer sind, wurde durch die nach Skita ausgeführte Hydrierung der Santenensäure erbracht. Aus dem Hydrierungsprodukt wurde in guter Ausbeute Cis-Allosantensäure isoliert, die als Anhydrid identifiziert wurde. Die Santenensäure ist von Aschan[20]) aus der Santensäure durch Bromierung und Behandlung der entstandenen Bromsantensäure mit Sodalösung dargestellt worden. Das Resultat der Hydrierung der Santenensäure bedeutet also, daß die Santensäure in die Cis-Allosantensäure übergeführt worden ist. Folgende Übersicht stellt die Verhältnisse dar:



Diese Reaktionen verlaufen alle unter milden Bedingungen, bei gewöhnlichem Druck und bei Temperaturen unter 100°. Schon darum ist eine Umlagerung dabei nicht zu erwarten.

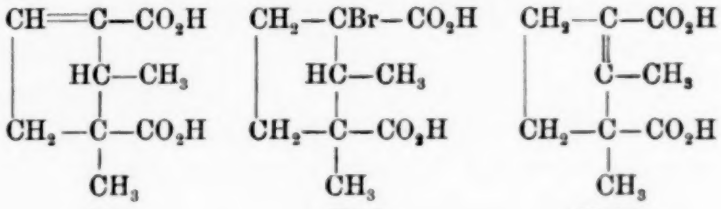
Untersucht man ferner alle möglichen Arten von überhaupt denkbaren Umlagerungen beim Übergang von Santensäure in Cis-Allosantensäure unter der hier wohl berechtigten Annahme, daß sie dem Typus der Retropinakolinumlagerung oder der noch einfacheren Halogenwanderung von der Art des Übergangs von Isobutylbromid in tertiäres Butylbromid entsprechen, so findet man, daß keine Umlagerung mit einer anderen ebenen Formel als X für die Santensäure vereinbar ist. Eine Um-

[20]) O. Aschan, Öfversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar 53 A, Nr. 8 (1910).

lagerung beim Übergang der Santensäure in die Cis-Allosantensäure ist also als ausgeschlossen zu betrachten. Die beiden Säuren müssen folglich derselben ebenen Formel entsprechen, das heißt, sie sind geometrisch (cis-trans-)isomer. Die durch die Totalsynthese festgestellte Formel (X = IV) der Cis-Allosantensäure entspricht also auch der Santensäure. Damit ist bewiesen, daß die aus der Semmlerschen Formel für α-Santenol herleitbare Formel der Santensäure richtig ist.

5. Die Konstitution der Santenensäure

Die Bromsantensäure soll, in Analogie mit der Bromcamphersäure, die Struktur XVI besitzen. Bei der Abspaltung von Bromwasserstoff entsteht eine ungesättigte Säure, die einer der Formeln XV und XVII entsprechen könnte.



XV XVI XVII

Von diesen setzt XV voraus, daß bei der Hydrierung entweder gewöhnliche Santensäure oder Trans-Santensäure erhalten wird, weil die π-Methylgruppe*) in diesem Falle weder bei der Bildung noch bei der Hydrierung der Santenensäure verschoben werden kann. Die Struktur XVII hat dagegen die doppelte Bindung eben beim 2-Kohlenstoff, und die daran gebundene π-Methylgruppe kann dort durch die Darstellung der Santenensäure und ihre darauffolgende Hydrierung von der einen zur anderen Seite der Ringebene verschoben werden. Eine genauere Darstellung der Verschiebung findet sich unten unter Überschrift 7.

Die Formel XVII ist also die einzige, die das Verhalten der Santenensäure ungezwungen erklärt. Diese Formel erklärt

*) Die zwischen den beiden Carboxylgruppen liegende Methylgruppe der Santensäure wird hier, in Analogie mit den Benennungen in der Campherreihe, als π-Methylgruppe und der sie bindende Kohlenstoff mit 2 bezeichnet.

auch gut die Tatsache, daß die Santenensäure nicht zur Anhydridbildung fähig ist, denn eine Säure dieser Konstitution soll nach der Bredtschen Regel kein Anhydrid bilden können.

6. Darstellung der Cis-Allosantensäure durch Oxydation von rohem α-Santenol; über die Isosantensäure Aschans

Oben sind vier miteinander geometrisch isomere Santensäuren beschrieben worden. In der Literatur wird aber noch eine mit der Santensäure isomere und mit ihr zusammen als Oxydationsprodukt von rohem α-Santenol vorkommende Säure genannt. Es ist dies die Isosantensäure Aschans.[21]) Von dieser hat man die Vermutung ausgesprochen, daß sie die der Santensäure entsprechende Transform sei. Der genannte Forscher hat die Isosantensäure nur vorläufig untersucht; sie wurde jetzt näher studiert. Dabei erwies sie sich als ein Gemisch, das außer gewöhnlicher Santensäure auch Cis-Allosantensäure enthält. Die Trennung der beiden Säuren gelang auf Grund der Tatsache, daß die Cis-Allosantensäure bei Zimmertemperatur leichter Anhydrid bildet als die Santensäure.

Rohes α-Santenol gibt also bei der Oxydation neben Santensäure auch Cis-Allosantensäure.

7. Die Raumkonfiguration der verschiedenen Santensäuren

Welche der Formeln XI und XIII der gewöhnlichen Santensäure und welche der Cis-Allosantensäure zukommt, kann durch vorliegende Arbeit nicht endgültig bestimmt werden. Einige Gesichtspunkte seien jedoch hier angeführt.

Man konnte von der π-Methylgruppe in der Formel XI vermuten, daß sie einigermaßen als sterische Hinderung bei der Anhydridbildung wirken sollte. Darum scheint es wahrscheinlich zu sein, daß die Formel XI derjenigen von den beiden Säuren gehört, die schwerer Anhydrid bildet, das heißt der gewöhnlichen Santensäure.

Eine andere Überlegung scheint auf den ersten Blick das Gegenteil wahrscheinlich zu machen. Das ist ein näheres Studium des Reaktionsmechanismus bei der Überführung der

---

[21]) O. Aschan, Öfversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar, 53 A, Nr. 8 (1910).

Santensäure in Cis-Allosantensäure. Diese Reaktion kann man, falls die Formel XIII der Santensäure zugeteilt wird, als in folgenden Stufen geschehend erklärt werden:

a) Brom substituiert das einzige α-Wasserstoffatom in der Santensäure. Dabei entsteht [vgl. Aschan[22])] sowohl Cis- als auch Trans-Bromsantensäure; die nach dem Verfahren von Aschan abgeschiedene gewöhnliche Bromsantensäure ist die Transform (Fig. 1).

Schwarz = Kohlenstoff. Weiß = Carboxyl. Schraffiert = Brom.
Die kleinen Kugeln = Wasserstoff.

Fig. 1

b) Bromwasserstoff wird aus der Trans-Bromsantensäure abgespalten, wobei die Santenensäure (Fig. 2) entsteht. Die π-Methylgruppe liegt hier in der Ringebene.

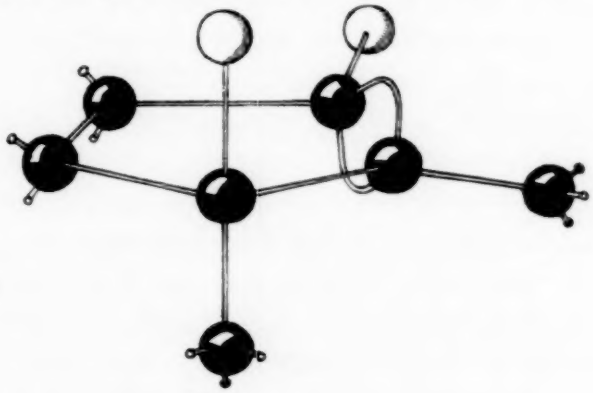


Fig. 2

[22]) O. Aschan, Ann. Chem. 387, 9 (1912).

c) Die untere der doppelten Bindungen in Fig. 2 wird unter Anlagerung von Wasserstoff gelöst und die Cis-Allosantensäure (Fig. 3) resultiert.

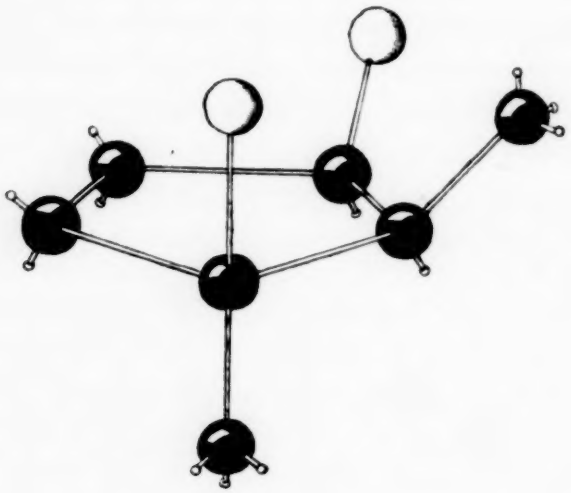


Fig. 3

Nimmt man die Formel XIII für die Cis-Allosantensäure an, ist der Reaktionsmechanismus gar nicht so einfach mit gewöhnlichen Molekülmodellen zu erklären.

Hier ist aber zu bemerken, daß, wie bekannt, bei Hydrierungen (auch katalytischen) nicht nur einfache, mit Modellen leicht zu erklärende Cis-Anlagerungen von Wasserstoff stattfinden, sondern bisweilen auch Trans-Anlagerungen. Durch die Annahme einer Trans-Anlagerung bei der Hydrierung der Santenensäure kann man die Überführung der Santensäure in die Cis-Allosantensäure auch unter Verwendung der Formel XI für die Santensäure erklären.

Im folgenden wird die Formel XI für die Santensäure angenommen.

Bei der Umlagerung der Camphersäure mit Salzsäure in Eisessig besteht die Veränderung in Umstellung nur beim tertiären carboxyltragenden Kohlenstoff. Gewiß verhält es sich so auch bei den Umlagerungen der Santensäuren; eine derartige Wanderung des Carboxyls ist nämlich allgemein mit der Anwesenheit von α-ständigem Wasserstoff verbunden.

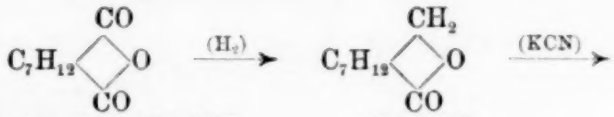
Falls die gewöhnliche Santensäure der Raumformel XI entspricht, sind den isomeren Santensäuren also die folgenden Konfigurationen zuzuteilen:

Gewöhnliche Santensäure	XI
Trans-Santensäure	XII
Cis-Allosantensäure	XIII
Trans-Allosantensäure	XIV

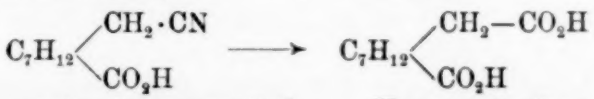
8. Über die Homosantensäure; Herleitung der Struktur des Santenons aus der der Santensäure

Wenn die Struktur der Santensäure, wie oben beschrieben, festgestellt worden war, war es von Interesse, die Konstitution des Santenons durch eine Synthese aus der Santensäure zu beweisen. In der Campherreihe ist die Darstellung des Camphers durch trockene Destillation von homocamphersaurem Calcium[23]) eine entsprechende Synthese, die die Struktur des Camphers aus der der Camphersäure bestimmt.

In Analogie damit wurde bei vorliegender Untersuchung die der Homocamphersäure entsprechende Homosantensäure dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente dabei das Santensäureanhydrid, das durch Hydrierung nach Sabatier und Senderens in das dem α-Campholid entsprechende Santolid und dann durch Anlagerung von Cyankalium in das Homosantensäuremononitril (Schmp. 105°) übergeführt wurde. Das Nitril wurde dann zur Homosantensäure (Schmp. 164,5—165,5°) verseift:

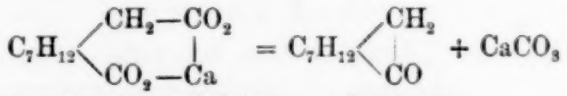


Santensäureanhydrid — Santolid



Homosantensäuremononitril — Homosantensäure

Durch trockene Destillation von homosantensaurem Calcium wurde dann Santenon erhalten:

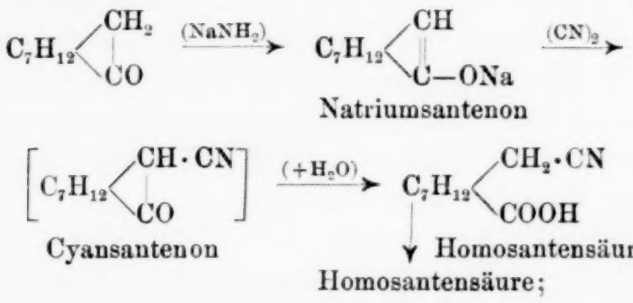


Homosantensaures Calcium — Santenon

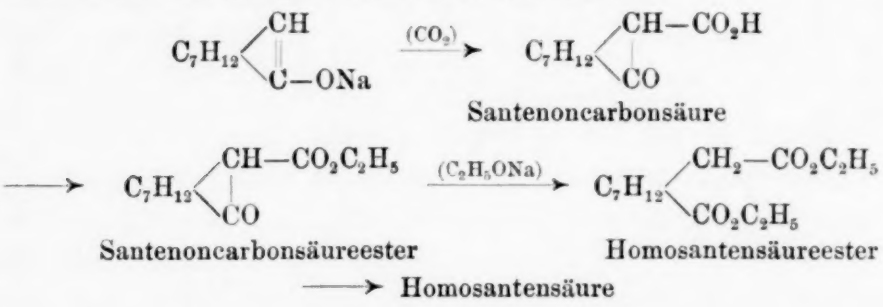
[23]) J. Bredt u. M. v. Rosenberg, Ann. Chem. 289, 5 (1896).

Das Santenon wurde als Semicarbazon identifiziert. Das aus dem Semicarbazon freigemachte Keton, das in allem dem gewöhnlichen Santenon gleich war, gab bei Oxydation Santensäure.

Um noch weiter die Analogie zwischen der Homocampher-säure und der Homosantensäure zu erweisen, wurde die letztgenannte Verbindung auch nach zwei anderen, den Verfahren in der Campherreihe analogen Methoden dargestellt, und zwar einerseits aus Natriumsantenon über das dem Cyancampher[24]) entsprechende Cyansantenon, das nicht isoliert wurde, nach folgendem Schema:



und andererseits aus dem Santenon über die der Campho-carbonsäure[25]) entsprechende Santenoncarbonsäure und weiter über deren Ester und Homosantensäureester:



Beim Aufarbeiten des Produktes, daß nach dem Einleiten von Dicyangas in die Lösung des Natriumsantenons entstand, wurde anstatt des erwarteten Cyansantenons direkt Homosantensäuremononitril erhalten, dieselbe Verbindung, die aus dem Santensäureanhydrid dargestellt worden war. Hier hat zweifellos zuerst gebildetes Cyansantenon bei dem Aufarbeiten unter

[24]) Haller, Compt. rend. **87**, 843 (1878).
[25]) Haller, Compt. rend. **110**, 410 (1890).

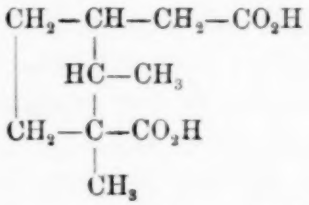
Einwirkung von dabei verwendeter Natriumhydroxydlösung ein Molekül Wasser addiert; die entsprechende Reaktion in der Campherreihe[26]) geht quantitativ bei 10 Min. Erwärmen mit alkoholischem Kali vonstatten.

Die Homosantensäure bildet kein Anhydrid; das steht ganz in Übereinstimmung mit ihrem Charakter als ringsubstituierte Adipinsäure.

Die Santenoncarbonsäure gleicht sehr der Camphocarbonsäure. Wie diese kommt sie teilweise in Enolform vor. Bei dem Santenoncarbonsäure-äthylester scheint, nach der Molekularrefraktion zu urteilen, die Substanz größtenteils als Ketoform vorzuliegen.

Die Bildung der Homosantensäure aus Santensäureanhydrid über Santolid als Zwischenprodukt und die Bestimmung der Struktur der Santensäure beweisen, daß die Homosantensäure der Formel XVIII entspricht; wie in der Campherreihe muß

XVIII



nämlich bei der Hydrierung des Säureanhydrids das Sauerstoffatom, das dem tertiären carbonyltragenden Ringkohlenstoff am nächsten ist, durch Wasserstoff ersetzt werden. Aus den beiden anderen Darstellungsmethoden der Homosantensäure geht hervor, daß die an dem einen Carboxyl dieser Säure gebundene Methylengruppe der an der Ketogruppe im Santenon gebundenen Methylengruppe entspricht. Die Bildung des Santenons bei trockner Destillation des homosantensauren Calciums beweist schließlich, wie die Konstitution dieses Ketons sich zu der der Homosantensäure verhält. Damit ist die Konstitution des Santenons aus der der Santensäure hergeleitet worden, und die Semmlersche Formel für Santenon ist als richtig festgestellt.*)

---

[26]) Minguin, Ann. chim. phys. (6) **30**, 523 (1893); (7) **2**, 394 (1894).

*) Über die Verbindungen Bromhomosantensäure, deren Äthylester und Dehydrohomosantensäure, deren Darstellung ich versucht habe (Vorl. Mitteilung in Finska Kemistsamfundets Meddelanden **41**, 87 (1932),

7. Die Konstitution des Santenons wurde aus der Struktur der Santensäure hergeleitet. Das geschah durch eine die Struktur beweisende Synthese des Santenons aus der Santensäure. Dabei wurde das dem α-Campholid entsprechende Santolid durch Hydrierung aus Santensäureanhydrid erhalten und weiter die mit der Homocamphersäure analoge Homosantensäure dargestellt. Das Calciumsalz der Homosantensäure gab bei trocknem Destillieren Santenon. Die Konstitution des Santenons entspricht also der Semmlerschen Formel.

8. Die Homosantensäure wurde auch aus dem Santenon auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Dabei wurden als Zwischenprodukte die Santenoncarbonsäure, deren Äthylester, der Homosantensäurediäthylester und das Homosantensäuremononitril dargestellt.

9. Die Analogie zwischen einerseits Isoborneol und Borneol und andererseits α-Santenol und Santenonalkohol wurde durch Überführung des α-Santenols in Santenonalkohol durch Erwärmen mit Natriumalkoholat erwiesen.

10. Das Santenon wurde nach einem für diesen Körper neuen, sehr vorteilhaften Verfahren dargestellt.

Experimenteller Teil

1. Das verwendete Santen

Das verwendete Santen wies folgende Konstanten auf: Sdp. 138—141° (unkorr.). $d_4^{20} = 0{,}8661$, $d_4^{15} = 0{,}8706$. $n_D^{20°} = 1{,}46791$. $[\alpha]_D^{20°} = +0{,}05 \sim 0$. Die Eigenschaften stimmen gut mit denen des reinen Kohlenwasserstoffs überein.

2. Die Zwischenprodukte bei der Totalsynthese von Cis-Allosantensäure

I. Übersicht

Die Synthese wurde mehr oder weniger vollständig im ganzen sechsmal ausgeführt. Die verwendeten Methoden und die Ausbeuten für jede Stufe der Synthese in Prozenten der theoretischen sind hier angegeben:

Verbindung	Eigenschaften des Präparats	Ausbeute im Durchschnitt	Darstellungsmethode
β-Methylglutarsäurediäthylester	Sdp.$_{17\,mm}$ 117—121°; Sdp.$_{754\,mm}$ 234,5—236,5°	—	Esterifizieren mittels Alkohol und Schwefelsäure von nach Day und Thorpe[29]) dargestellter β-Methylglutarsäure
Diketo-aposantensäurediäthylester	Schmp. 105—106°	—	Nach Dieckmann[30])
Diketo-santensäurediäthylester	Schmp. nach 2 malig. Umkrystall. aus Äther 48—50°	45% (der Rest war Neutralöl, ganz wie bei der Synthese von Camphersäure)	Analogie mit Komppa[31])
Mono-oxysantensäure	—	83% Rohprodukt	Analogie m. Komppa[31]), doch wurde NaOH anstatt $Ba(OH)_2$ verwendet
Isosantenensäure	—	Etwa 22% bei Verwendung von roher Oxysantensäure, etwa 60% bei Verwend. von kryst. Monooxysantensäure	Analogie mit Komppa[31])
Cis-Allosantensäureanhydrid	—	50% (als Nebenprodukt eine nicht einheitliche, nicht Anhydrid bildende Säure)	Hydrierung nach Skita[32]), Behandlung mit Acetylchlorid bei 20°

II. Die Mono-oxysantensäure

Wenn das isolierte rohe Reduktionsprodukt nach der Behandlung des Diketo-santensäurediäthylesters mit Natriumamalgam mit der etwa 10fachen Menge Äther versetzt und mit einem Glasstabe gerieben wurde, fiel ein weißer, feinkörniger krystallisierter Körper aus. Er wurde in allem 3mal aus Äther umkrystallisiert und wurde dabei in mehrere Milli-

[29]) J. N. E. Day u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **117**, 1469 (1920).

[30]) W. Dieckmann, Ber. **32**, 1932 (1899).

[31]) G. Komppa, Ann. Chem. **370**, 126 (1909).

[32]) W. Hückel, Katalyse mit kolloiden Metallen, Leipzig 1927, S. 15.

9. Geometrisch isomere Formen von α-Santenol und Santenon

Schon Semmler[27]) vermutete, daß der von ihm durch Reduktion von Santenon mit Natrium dargestellte *Π*-Norisoborneol, später auch Santenonalkohol genannt, in demselben Verhältnis zum α-Santenol stehe wie Borneol zum Isoborneol. Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, wurde α-Santenol in der vorliegenden Untersuchung analog zu der Überführung von Isoborneol in Borneol einer Umlagerung mit Natriumalkoholat unterworfen. Das Umlagerungsprodukt war in der Tat Santenonalkohol mit Schmp. 105—106°. Semmler gibt zwar für seinen *Π*-Norisoborneol den Schmp. 91—92° an; bei Reduktion von Santenon nach dem Verfahren des genannten Forschers erhielt ich aber ein Produkt, das schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther den Schmp. 101—103° hatte und keine Schmelzpunktsdepression mit dem aus α-Santenol erhaltenen Umlagerungsprodukt gab. Der letztgenannte Körper wurde mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert und gab dabei in guter Ausbeute Santensäure. Das erweist, das hier eine wirkliche geometrisch isomere Form des α-Santenols vorliegt.

α-Santenol muß, von den acht möglichen, bis jetzt unbekannten optisch aktiven Formen abgesehen, in vier verschiedenen Racemformen existieren. Von diesen sollten zwei bei der Oxydation Santensäure und zwei Cis-Allosantensäure geben. Nur die zwei erstgenannten sind isoliert; das ist das α-Santenol und der Santenonalkohol. Man kann aber annehmen, daß eine der beiden anderen Formen in rohem α-Santenol nachgewiesen worden ist, da (vgl. oben Überschrift 6) neben Santensäure auch Cis-Allosantensäure bei der Oxydation von rohem α-Santenol erhalten worden ist.

Vom Santenon sollen vier optisch aktive und zwei racemische möglich sein. Von den letztgenannten ist nur eine bekannt.

Santenon ist bei vorliegender Untersuchung durch ein bei dieser Substanz früher nicht bekanntes Verfahren dargestellt,

---

Chem. Zentralbl. 1933, I, 2097) kann noch nichts Endgültiges mitgeteilt werden. Die Verbindungen sind nämlich nicht ganz analysenrein befunden, vermutlich wegen eines Gehaltes an unveränderter Homosantensäure bzw. deren Äthylester.

[27]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. 40, 4465 (1907).

nämlich durch Oxydation mit Salpetersäure bei Zimmertemperatur in Analogie zu der Darstellung des Camphers aus Isoborneol.[28]) Dadurch wurde sowohl eine weit bessere Ausbeute wie auch vor allem ein reineres Rohsantenon erhalten, so daß die umständliche und teure Reinigung über das Semicarbazon für die meisten Zwecke wegfällt.

Zusammenfassung

1. Bei einem Versuch zur Totalsynthese der Santensäure wurde nicht diese Säure, sondern eine mit derselben isomere, neue, anhydridbildende Säure, die Cis-Allosantensäure erhalten, deren Struktur durch die Totalsynthese festgestellt ist, und die der gewöhnlich angegebenen ebenen Formel der Santensäure entspricht.

2. Dieselbe Cis-Allosantensäure wurde auch als Bestandteil der Isosantensäure von Aschan festgestellt; sie entsteht also neben der Santensäure bei der Oxydation von α-Santenol.

3. Die Cis-Allosantensäure wurde weiter durch Hydrierung der Santenensäure dargestellt. Die Lage der doppelten Bindung in der Santenensäure wurde dadurch bestimmt, und es wurde bewiesen, daß die Cis-Allosantensäure geometrisch isomer mit der Santensäure ist. Die Santensäure besitzt also wirklich die Konstitution, die sich aus der Semmlerschen Formel für α-Santenol ergibt.

4. Eine krystallisierende Mono-oxysantensäure wurde als Zwischenprodukt bei der Totalsynthese der Cis-Allosantensäure isoliert. Ein entsprechendes Produkt ist bei den analogen Synthesen der Campher-, Apocampher- und Äthylapocampher-säure nicht rein dargestellt worden.

5. Eine neue, mit der Santenensäure isomere Säure, die Isosantenensäure, wurde weiter bei der Totalsynthese als Zwischenprodukt erhalten.

6. Aus der Santensäure und der Cis-Allosantensäure wurden je eine neue entsprechende Trans-Säure dargestellt. Damit sind die vier theoretisch möglichen optisch inaktiven Santensäuren alle bekannt.

---

[28]) Chem. Industrie **29**, 243 (1906).

7. Die Konstitution des Santenons wurde aus der Struktur der Santensäure hergeleitet. Das geschah durch eine die Struktur beweisende Synthese des Santenons aus der Santensäure. Dabei wurde das dem α-Campholid entsprechende Santolid durch Hydrierung aus Santensäureanhydrid erhalten und weiter die mit der Homocamphersäure analoge Homosantensäure dargestellt. Das Calciumsalz der Homosantensäure gab bei trocknem Destillieren Santenon. Die Konstitution des Santenons entspricht also der Semmlerschen Formel.

8. Die Homosantensäure wurde auch aus dem Santenon auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Dabei wurden als Zwischenprodukte die Santenoncarbonsäure, deren Äthylester, der Homosantensäurediäthylester und das Homosantensäuremononitril dargestellt.

9. Die Analogie zwischen einerseits Isoborneol und Borneol und andererseits α-Santenol und Santenonalkohol wurde durch Überführung des α-Santenols in Santenonalkohol durch Erwärmen mit Natriumalkoholat erwiesen.

10. Das Santenon wurde nach einem für diesen Körper neuen, sehr vorteilhaften Verfahren dargestellt.

Experimenteller Teil

1. Das verwendete Santen

Das verwendete Santen wies folgende Konstanten auf: Sdp. 138—141° (unkorr.). $d_4^{20} = 0{,}8661$, $d_4^{15} = 0{,}8706$. $n_D^{20°} = 1{,}46791$. $[\alpha]_D^{20°} = +0{,}05 \sim 0$. Die Eigenschaften stimmen gut mit denen des reinen Kohlenwasserstoffs überein.

2. Die Zwischenprodukte bei der Totalsynthese von Cis-Allosantensäure

I. Übersicht

Die Synthese wurde mehr oder weniger vollständig im ganzen sechsmal ausgeführt. Die verwendeten Methoden und die Ausbeuten für jede Stufe der Synthese in Prozenten der theoretischen sind hier angegeben:

Verbindung	Eigenschaften des Präparats	Ausbeute im Durchschnitt	Darstellungsmethode
β-Methylglutarsäurediäthylester	Sdp.$_{17\,mm}$ 117—121°; Sdp.$_{754\,mm}$ 234,5—236,5°	—	Esterifizieren mittels Alkohol und Schwefelsäure von nach Day und Thorpe[29]) dargestellter β-Methylglutarsäure
Diketo-aposantensäurediäthylester	Schmp. 105—106°	—	Nach Dieckmann[30])
Diketo-santensäurediäthylester	Schmp. nach 2 malig. Umkrystall. aus Äther 48—50°	45% (der Rest war Neutralöl, ganz wie bei der Synthese von Camphersäure)	Analogie mit Komppa[31])
Mono-oxysantensäure	—	83% Rohprodukt	Analogie m. Komppa[31]), doch wurde NaOH anstatt $Ba(OH)_2$ verwendet
Isosantenensäure	—	Etwa 22% bei Verwendung von roher Oxysantensäure, etwa 60% bei Verwend. von kryst. Monooxysantensäure	Analogie mit Komppa[31])
Cis-Allosantensäureanhydrid	—	50% (als Nebenprodukt eine nicht einheitliche, nicht Anhydrid bildende Säure)	Hydrierung nach Skita[32]), Behandlung mit Acetylchlorid bei 20°

II. Die Mono-oxysantensäure

Wenn das isolierte rohe Reduktionsprodukt nach der Behandlung des Diketo-santensäurediäthylesters mit Natriumamalgam mit der etwa 10fachen Menge Äther versetzt und mit einem Glasstabe gerieben wurde, fiel ein weißer, feinkörniger krystallisierter Körper aus. Er wurde in allem 3mal aus Äther umkrystallisiert und wurde dabei in mehrere Milli-

[29]) J. N. E. Day u. J. F. Thorpe, Journ. chem. Soc. London **117**, 1469 (1920).

[30]) W. Dieckmann, Ber. **32**, 1932 (1899).

[31]) G. Komppa, Ann. Chem. **370**, 126 (1909).

[32]) W. Hückel, Katalyse mit kolloiden Metallen, Leipzig 1927, S. 15.

meter langen, schönen flachen, doppelbrechenden Krystallprismen erhalten. Schmp. 159—161°.

125,7, 117,1 mg Subst.: 246,7, 229,7 mg CO_2, 80,6, 74,4 mg H_2O.

$C_9H_{14}O_5$	Ber. C 53,44	H 6,98
	Gef. „ 53,53, 53,50	„ 7,18, 7,11

Titrierung:

Hier wie meistens im folgenden wurde mit alkoholischer Kalilauge unter Verwendung einer 5 ccm Bürette und Phenolphthalein als Indicator titriert:

33,4, 37,7 mg der Säure: 4,38, 4,96 ccm 0,0744 n-KOH.

$^1/_2 C_9H_{14}O_5$ Ber. Äquiv.-Gew. 101,1 Gef. Äquiv.-Gew. 102,5, 102,2

Die Mono-oxysantensäure ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther und praktisch unlöslich in Benzol. Bestenfalls wurde von 40 g Rohprodukt 13 g in krystallisierter Form erhalten, gewöhnlich aber nur etwa 10%.

III. Die Isosantenensäure

Bei Verwendung roher Oxysantensäure als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Isosantenensäure konnten nur etwa 20% des Reaktionsproduktes in krystallisierter Form erhalten werden. Aus krystallisierter Mono-oxysantensäure resultierten aber etwa 60% der theor. Ausbeute und die Isosantenensäure war dabei von Anfang an viel reiner. Die auf letztgenannte Weise erhaltene, mit Natriumamalgam in Sodalösung unter Einleiten von Kohlendioxyd gereinigte, 3 mal aus Wasser umkrystallisierte Isosantenensäure schmolz bei 198—199° unter Braunfärbung. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht durch nochmalige Umkrystallisation aus Wasser.

4,890, 2,028 mg Subst.: 10,530, 4,360 mg CO_2, 2,920, 1,230 mg H_2O.

$C_9H_{12}O_4$	Ber. C 58,67	H 6,57
	Gef. „ 58,73, 58,63	„ 6,68, 6,79

Titrierung:

32,9, 38,6 mg der Säure verbrauchten 3,496, 4,119 ccm 0,100 n-KOH.

$^1/_2 C_9H_{12}O_4$ Ber. Äquiv.-Gew. 92,0 Gef. Äquiv.-Gew. 94,1, 93,7

Die Isosantenensäure krystallisiert in ziemlich kurzen prismatischen Krystallen. Sie löst sich in Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig, aber in Benzol und in Petroläther ist sie schwer löslich. Sie ist deutlich ungesättigt und entfärbt bei Zimmer-

temperatur schnell die zu ihrer Überführung in die entsprechende Dioxysäure nötige Menge sodaalkalischer Permanganatlösung.

Bei 3 stündigem Behandeln der Isosantenensäure mit 3,3 mal ihrem eigenem Gewicht Acetylchlorid erhält man bei darauffolgender Aufarbeitung mittels Natriumbicarbonatlösung (vgl. näheres unter IV) den weitaus größten Teil der Säure unverändert zurück.

IV. Darstellung der Cis-Allosantensäure aus der Isosantenensäure

Die Isosantenensäure wurde nach dem Keimverfahren von Skita unter folgenden Bedingungen hydriert:

Die Impflösung wurde nach einer Vorschrift von Hückel[33]) durch Reduzieren einer Platinchloridchlorwasserstofflösung mit Hydrazinhydrat unter Verwendung von Gummi arabicum als Schutzkolloid dargestellt. Konzentration 7,1 mg Pt/ccm. 10 ccm dieser Lösung wurden mit 5 ccm Platinchloridchlorwasserstofflösung (38 mg Pt/ccm), 4 ccm 5% Gummiarabikumlösung und 6 ccm Wasser versetzt. Damit wurde 1,158 g Isosantenensäure, in 20 ccm Eisessig und 1 ccm konz. Salzsäure gelöst, unter Verwendung einer Willstätterschen Schüttelbirne und der Überdruckapparatur von Frank[34]) hydriert. Temp. 17°. Bar. 755 mm. Überdruck 53 cm Hg. Die Hauptreaktion dauerte etwa 5 Stunden; um die Reaktion zu vollenden, wurden schließlich noch 8 ccm der kolloiden Platinlösung hinzugefügt und noch 2 Stunden geschüttelt. Der Wasserstoffverbrauch betrug 87,6 ccm anstatt 88,6 ccm berechnet.

Der Inhalt der Schüttelbirne wurde danach mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und durch Abdestillieren und zuletzt Verdunsten in einer Schale auf dem Wasserbad von Äther und Essigsäure befreit. Der Rückstand wurde in Sodalösung gelöst und zur Oxydierung von kleinen Mengen nicht hydrierter Isosantenensäure bei Zimmertemperatur mit Kaliumpermanganatlösung behandelt. Dann wurde mit Natriumbisulfit entfärbt, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 3,3 mal seines eigenen Gewichts Acetylchlorid 3 Stunden bei Zimmertemperatur behandelt. Nach Verdunsten von überschüssigem Acetylchlorid bei Zimmertemperatur wurde wieder in Äther aufgenommen und mittels Natriumbicarbonatlösung, wie bei den Camphersäuren gebräuchlich ist[35]), in anhydridbildenden und nicht anhydridbildenden Anteil geschieden.

---

[33]) W. Hückel, Katalyse mit kolloiden Metallen, Leipzig, 1927, S. 15.
[34]) H. Frank, Chem.-Ztg. **37**, 958 (1923).
[35]) G. Komppa, Ann. Chem. **370**, 126 (1909).

Der erstere betrug bei drei ungefähr wie oben ausgeführten Hydrierungen stets 65—68% des gesamten Hydrierungsproduktes.

Das erhaltene rohe Cis-Allosantensäureanhydrid wurde durch 2 maliges Auflösen in Aceton und vorsichtiges Ausfällen mit Wasser gereinigt. Schmp. 92,5°. (Eine Mischprobe mit Santensäureanhydrid schmolz bei 85—88°.)

4,879, 4,760 mg Subst.: 11,525, 11,240 mg CO_2, 3,120, 3,090 mg H_2O.

$C_9H_{12}O_3$	Ber. C 64,25	H 7,20
	Gef. „ 64,42, 64,40	„ 7,16, 7,26

Das Cis-Allosantensäureanhydrid krystallisiert außerordentlich leicht in langen, sehr schmalen und feinen Nadeln, die in Äther, Alkohol, Aceton und in Benzol leicht, in Petroläther dagegen sehr träge löslich sind.

Durch Erwärmen mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung (Sodalösung führt zu demselben Resultat) und darauffolgendem Ansäuern mit Salzsäure und Aufnehmen in Äther wurde aus dem Anhydrid die freie Cis-Allosantensäure gewonnen. Schmelzpunkt nach 2 maligem Umkrystallisieren aus Wasser 151—152°.

1,380, 4,941 mg Subst.: 2,940, 10,530 mg CO_2, 0,950, 3,320 mg H_2O.

$C_9H_{14}O_4$	Ber. C 58,03	H 7,58
	Gef. „ 58,10, 58,12	„ 7,70, 7,52

Titrierung von synthetischer Cis-Allosantensäure:

42,2, 32,9 mg der Säure verbrauchte 4,469, 3,467 ccm 0,100 n-KOH.

$^1/_2\,C_9H_{14}O_4$	Ber. Äquiv.-Gew. 93,1	Gef. Äquiv.-Gew. 94,4, 94,9

Die Cis-Allosantensäure ist in Wasser, Äther, Alkohol und Eisessig löslich; in Chloroform und in Benzol löst sie sich auch beim Erwärmen schwer, in Petroläther ist sie praktisch unlöslich. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bilden sich kreuzförmig angeordnete Zwillingkrystalle; die Kreuzarme sind etwa gleich lang und bilden dem Anscheine nach rechte Winkel miteinander. Die Cis-Allosantensäure ist in Wasser leichter löslich als die Santensäure.

3. Nicht anhydridbildende Santensäuren

I. Die Trans-Santensäure

Die Trans-Santensäure wurde aus gewöhnlicher Santensäure durch Umlagerung mit Salzsäure in Eisessiglösung nach dem bei den Campher- und Isofenchosäuren von Aschan und

Havulinna[36]) verwendeten Verfahren dargestellt und ganz nach dem genannten Vorbild von nicht veränderter Santensäure getrennt. Die Ausbeute an nicht anhydridbildender Säure betrug nur etwa 30%. Durch wiederholte Behandlung mit Acetylchlorid und schließlich 3 maliges Umkrystallisieren aus Wasser wurde die Trans-Santensäure gereinigt. Schmelzpunkt 166—167°. Eine Mischprobe mit Santensäure (Schmelzpunkt 171°) schmolz bei 105—120°.

Analyse der Trans-Santensäure:

4,735, 3,858 mg Subst.: 10,130, 8,255 mg CO_2, 3,230, 2,610 mg H_2O.

$C_9H_{14}O_4$	Ber. C 58,03	H 7,58
	Gef. „ 58,35, 58,36	„ 7,63, 7,57

Titrierung:

34,7, 32,8 mg der Säure verbrauchten 3,746, 3,583 ccm 0,100 n-KOH.

$\frac{1}{2}\ C_9H_{14}O_4$	Ber. Äquiv.-Gew. 93,1	Gef. Äquiv.-Gew. 92,6, 91,5

Die Säure ist in Wasser, Äther, Alkohol, Eisessig und Chloroform löslich; in Benzol löst sie sich sehr träge. Sie krystallisiert entweder in kurzen Prismen oder auch sternförmig verzweigten Büscheln von Krystallnadeln. In beiden Fällen ist der Schmelzpunkt derselbe.

Beim Erhitzen von Trans-Santensäure im Sandbade bis auf 320° sublimierte Santensäureanhydrid; Schmelzpunkt nach 2 maliger Reinigung durch Auflösen in Aceton und Ausfällung mit Wasser 111,5—113°; eine Mischprobe mit einem bei 113 bis 114° schmelzenden Santensäureanhydrid schmolz bei 112 bis 113,5°.

II. Trans-Allosantensäure

0,55 g Cis-Allosantensäure (Schmp. 151—152°) wurde mit 0,27 ccm Eisessig und 0,04 ccm konz. Salzsäure versetzt und nach Aschan und Havulinna[36]) im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden bei 180—185° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem Trocknen auf dem Wasserbade mit Acetylchlorid, wie oben betreffs der Cis-Allosantensäure beschrieben ist, in Anhydrid (0,122 g) und nicht Anhydrid bildenden Anteil (0,201 g) aufgeteilt. Der letztgenannte wurde 2 mal aus Wasser

[36]) O. Aschan u. V. Havulinna, Öfversigt af Finska Vetenskaps-societetens Förhandlingar, 59 A, Nr. 10 (1916/17).

umkrystallisiert. Schmelzpunkt der so erhaltenen Trans-Allosantensäure 129—130°; eine Mischprobe mit einem Präparat Trans-Santensäure mit dem Schmp. 161° schmolz bei 106 bis 122°; eine andere Mischprobe mit Cis-Allosantensäure vom Schmp. 151° schmolz bei 120—130°.

Analyse von Trans-Allosantensäure:

4,758, 4,720 mg Subst.: 10,140, 10,090 mg CO_2, 3,170, 3,200 mg H_2O.

$C_9H_{14}O_4$	Ber. C 58,03	H 7,58	
	Gef. „ 58,12, 58,30	„ 7,46, 7,59	

Die Säure krystallisiert in spitzen, lanzettförmigen Krystallen, die in Alkohol, Eisessig und Chloroform leicht, in Wasser, Äther und Benzol etwas träger löslich sind und in Petroläther sich praktisch nicht lösen.

4. Darstellung der Cis-Allosantensäure durch Hydrierung der Santenensäure

Eine Menge von 1,034 g Santenensäure vom Schmp. 169—170° wurde ungefähr wie oben unter Überschrift 2 V von der Isosantenensäure beschrieben worden ist, nach Skita hydriert. Impflösung: 11 ccm, im ganzen 78,1 mg Pt enthaltend, außerdem noch 5 ccm Platinchloridchlorwasserstofflösung (38 mg Pt/ccm), 4 ccm 5% Gummi arabicumlösung, 5 ccm Wasser und 1 ccm konz. Salzsäure. Die Isosantenensäure war in 20 ccm Eisessig gelöst. Der Überdruck war 76 cm Hg, der Luftdruck 751 mm und die Temperatur 18°. Die Reduktion der Santenensäure war schon nach $2^1/_2$ Stunde vollständig.

Beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit Acetylchlorid und Natriumbicarbonatlösung wie oben (Überschrift 2 IV) wurden 0,40 g Anhydrid und 0,24 g nicht Anhydrid bildende Säure erhalten. Schmelzpunkt des Anhydrids nach 3 maliger Reinigung durch Auflösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser 92°; eine Mischprobe mit Cis-Allosantensäureanhydrid vom Schmp. 92,5° schmolz bei 92,5°. Die Krystallform und die Krystallisierfähigkeit waren gleich wie bei dem synthetichen Cis-Allosantensäureanhydrid.

Mikroanalyse von aus Santenensäure erhaltenem Cis-Allosantensäureanhydrid:

4,744, 1,762 mg Subst.: 11,170, 4,160 mg CO_2, 3,040, 1,110 mg H_2O.

$C_9H_{12}O_3$	Ber. C 64,25	H 7,20	
	Gef. „ 64,22, 64,39	„ 7,17, 7,05	

Eine Probe des Anhydrids wurde mit Sodalösung unter Erwärmen hydrolysiert. Dabei wurde Cis-Allosantensäure er-

erhalten, die nach einmaliger Umkrystallisierung bei 149° schmolz; die geringe Menge reichte zur weiteren Reinigung nicht aus.

5. Untersuchung der Isosantensäure von Aschan

Durch freundliches Entgegenkommen von Professor Ossian Aschan erhielt ich zur Untersuchung ein seinerseits von ihm dargestelltes Präparat Isosantensäure[37]) mit dem Schmp. 121° bis 123°. Diese Isosantensäure war aus der Mutterlauge erhalten worden, die bei der Oxydation von rohem α-Santenol mit Permanganat resultierte, nachdem die Santensäure abfiltriert worden war.

0,303 g Isosantensäure wurde mit Acetylchlorid und Bicarbonat behandelt, wie oben unter Überschrift 2 IV beschrieben worden ist. Dabei wurde 0,122 g Anhydrid und 0,109 g nicht Anhydrid bildender Anteil erhalten. Das Anhydrid wurde durch zweimaliges Auflösen in Aceton und Ausfällen mit Wasser gereinigt und danach einmal aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 91—92°; eine Mischprobe mit einem Präparat synthetischen Cis-Allosantensäureanhydrids vom Schmelzpunkt 90—91° schmolz bei 90—92°. In der Isosantensäure von Aschan findet sich also Cis-Allosantensäure.

Der aus der Bicarbonatlösung erhaltene Anteil wurde noch einmal mit Acetylchlorid und Bicarbonat wie oben behandelt. Der dabei erhaltene nicht anhydridbildende Anteil (0,53 g) wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 162,5—168°. Hier lag also eine etwas unreine Santensäure vor.

Die umkrystallisierte Säure reichte zur Überführung in Anhydrid nicht aus, aber aus der Mutterlauge bei der letzten Umkrystallisierung wurden durch Eindunsten 0,014 g Säure erhalten. Sie wurde wie gewöhnlich bei Zimmertemperatur mittels Acetylchlorid in Anhydrid übergeführt. Das Anhydrid wurde zur Reinigung in Aceton gelöst und mit Wasser ausgefällt. Schmp. 110—112°; eine Mischprobe mit Santensäureanhydrid (Schmp. 115—116°) schmolz bei 110—112°. Hier lag also unreines Santensäureanhydrid vor.

Aus alledem folgt, daß von den beiden Säuren, aus denen die Isosantensäure von Aschan besteht, die Cis-Allosantensäure und die Santensäure, die erstgenannte bei Einwirkung von Acetylchlorid leichter Anhydrid bildet.

---

[37]) O. Aschan, Öfversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar, 53 A, No. 8 (1910).

6. Überführung von Santensäure in Santenon

I. Darstellung von Homosantensäure

a) Über Santolid

α) Hydrierung von Santensäureanhydrid

Santensäureanhydrid wurde nach Sabatier und Senderens hydriert. Auf Tontellerscherben wurde aus Nickelnitratlösung mittels der theoretischen Menge Natriumhydroxyd Nickelhydroxyd niedergeschlagen und daraus durch Glühen im Nickeltiegel und Reduzieren mit Wasserstoff 3 Stunden bei 320° der Katalysator dargestellt. 18,1 g Santensäureanhydrid wurden in das Hydrierungsrohr einsublimiert und erst 4 ½ Stunde bei 220° und dann noch 30 Stunden bei etwa 260° hydriert. Das Hydrierungsprodukt wurde in Äther aufgenommen. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert, wobei Schäumen und teilweises Verharzen wahrgenommen wurde. Hauptfraktion (4,2 g) Sdp.$_{26\,mm}$ 141—148°, Schmelzpunkt 41—42°. Analyse:

231,6, 249,5 mg Subst.: 585,7, 632,4 mg CO_2, 195,1, 211,7 mg H_2O.

$C_9H_{14}O_2$	Ber.	C 70,08	H 9,16
$C_9H_{14}O_2 + {}^1/_8H_2O$	Ber.	„ 69,07	„ 9,18
	Gef.	„ 68,97, 69,13	„ 9,43, 9,49.

Hier lag also nicht ganz reines, dem α-Campholid entsprechendes, Santolid vor; jedenfalls zeigen die Analysen, daß die Hydrierung in erwarteter Richtung gegangen war.

Das erhaltene unreine Santolid war in Äther, Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol, Petroläther und Eisessig etwas träger löslich; in Natriumhydroxydlösung von Zimmertemperatur löst es sich nach einiger Zeit vollständig auf.

β) Homosantensäure-mononitril, aus Santolid dargestellt

2,4 g Santolid vom Schmp. 41—42° wurde mit Cyankalium im zugeschmolzenen Rohr, ganz in Analogie mit der Darstellung der Homocamphersäure nach Haller[38]) erwärmt. Das mit verdünnter Schwefelsäure freigemachte Nitril wurde mittels Äther isoliert und aus mit 10% Äthyläther versetztem Petroläther (Sdp. 35—60°) 3mal umkrystallisiert. Schmp. 103°. [Vgl. Überschrift b) α) unten!]

---

[38]) Haller, Compt. rend. 122, 448 (1896).

4,402, 3,060 mg Subst.: 10,695 mg CO_2, 3,290 mg H_2O. — 0,206 ccm N_2 bei 761 mm und 22°.

$C_{10}H_{15}O_2N$	Ber.	C 66,25	H 8,35	N 7,73
	Gef.	„ 66,26	„ 8,36	„ 7,80

Das Homosantensäuremononitril ist in Äther, Alkohol und Benzol leicht löslich, in Petroläther und in Wasser schwer löslich.

γ) Homosantensäure, durch Verseifen seines Mononitriles dargestellt.

0,37 g Homosantensäuremononitril wurde in 3 ccm Eisessig gelöst und mit 4 ccm konz. Salzsäure versetzt, worauf das Ganze 6 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt wurde. Beim Erkalten krystallisierte die Homosantensäure in schönen großen Krystallblättern aus, die filtriert und einmal aus Wasser umkrystallisiert wurden. Schmp. 163—164°. (Der Schmelzpunkt der ganz reinen Homosantensäure ist 164,5 bis 165,5°.) [Vgl. Überschrift b) β) unten!]

4,724, 1,165 mg Subst.: 10,360, 2,565 mg CO_2, 3,350, 0,830 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$	Ber.	C 59,96	H 8,06	
	Gef.	„ 59,81, 60,05	„ 7,94, 7,97	

[Eine Titrierung von Homosantensäure vgl. unten, Überschrift b) β).]

Die Homosantensäure ist in heißem Wasser, absolutem Alkohol, Eisessig und Äther leicht löslich, in kaltem Wasser und in Benzol schwerer, in Petroläther beinahe unlöslich. Die Säure bildet mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur nicht Anhydrid.

b) Über Homosantensäuremononitril, aus Santenon dargestellt

α) Homosantensäuremononitril aus Santenon

Die Synthese wurde in Analogie mit der Darstellung des Cyancamphers von Haller[39]) ausgeführt.

Das ohne Zweifel als Zwischenprodukt gebildete Cyansantenon lagerte bei der Aufarbeitung des Produktes ein Wassermolekül an und ging in Homosantensäuremononitril über. Dieses

[39]) Haller, Compt. rend. 87, 843 (1878); Jahresbericht 1878.

wurde mit Salzsäure freigemacht, in Äther aufgenommen, im Soxhletapparat aus Petroläther umkrystallisiert und noch 2 mal durch Auflösen in Alkohol, Zusatz von Wasser und Eindampfen zur Krystallisation bei Zimmertemperatur gereinigt. Schmelzpunkt 105°; eine Mischprobe mit aus Santolid dargestelltem Homosantensäuremononitril (Schmp. 103°) schmolz bei 103°.

3,185, 3,145 mg Subst.: 0,213, 0,218 ccm N_2 (765, 756 mm, 20, 22°).

$C_{10}H_{15}O_2N$ Ber. N 7,73 Gef. N 7,84, 7,98

β) Homosantensäure, durch Verseifen des aus Santenon erhaltenen Mononitrils dargestellt

Beim Kochen von 8,5 g aus Santenon dargestellten Homosantensäuremononitrils mit Kalilauge wurde Homosantensäure erhalten, die durch Ansäuern mit Salzsäure und Extraktion mit Äther isoliert wurde. Ausbeute Rohsäure 6,25 g. Diese wurde 4 mal aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei Tierkohle 2 mal verwendet wurde. Schmp. 164,5—165,5°.

Titrierung:

232,7, 226,0 mg der Säure verbrauchten 23,06, 22,35 ccm 0,100 n-NaOH.

$^1/_2\,C_{10}H_{16}O_4$ Ber. Äquiv.-Gew. 100,1 Gef. Äquiv.-Gew. 100,9, 101,1

139,1 mg Subst.: 306,7 mg CO_2, 98,9 mg H_2O.

$C_{10}H_{16}O_4$ Ber. C 59,96 H 8,06
Gef. „ 60,13 „ 7,96

Stimmte in Krystallform und Löslichkeit ganz mit der aus Santolid dargestellten Homosantensäure überein.

c) Über Santenoncarbonsäureester

α) Santenoncarbonsäure

Diese Säure wurde aus Santenon, Natriumamid und Kohlendioxyd dargestellt nach einem Verfahren, das mit der Darstellung der Camphocarbonsäure nach Brühl[40]) ganz analog war.

Die mit Salzsäure freigemachte Santenoncarbonsäure wurde mittels Äther isoliert. Die Ausbeute roher Santenoncarbonsäure betrug bei Verwendung von 14—23 g Santenon 61–71%

[40]) J. W. Brühl, Ber. 36, 1306 (1903).

der Theorie. Die Rohsäure wurde einmal aus Äther und einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 109°. Bei 9 mm Druck und 100° sublimiert die Säure und setzt sich an den kälteren Teilen der Apparatur wieder krystallinisch ab; der Schmelzpunkt wird doch durch die Sublimation nicht höher.

234,0, 148,5 mg Subst.: 566,6, 360,2 mg CO_2, 159,3, 104,8 mg H_2O.

$C_{10}H_{14}O_3$	Ber. C 65,89	H 7,75	
	Gef. „ 66,04, 66,15	„ 7,62, 7,90	

Titrierung:

66,4, 63,8 mg der Säure verbrauchten 4,565, 4,365 ccm 0,0801 n-NaOH.

$C_{10}H_{14}O_3$ Ber. Äquiv.-Gew. 182,1 Gef. Äquiv.-Gew. 181,6, 182,5

Die Santenoncarbonsäure löst sich in Wasser und in Äther etwas träge, leicht in Alkohol und in Eisessig, schwer in Benzol und fast nicht in Petroläther. Die Säure krystallisiert in Nadeln. Sie gibt in alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine schöne Blaufärbung, die langsam ins Blaßgrüne übergeht.

β) Santenoncarbonsäureäthylester

Rohe Santenoncarbonsäure (5,2 g) wurde mit absolutem Äthylalkohol (7,6 g) unter Sättigung mit Chlorwasserstoff verestert, analog mit der Darstellung der Camphocarbonsäureester nach Brühl.[41]) Nach der üblichen Verarbeitung wurde der Ester destilliert, $Sdp._{23\,mm}$ 151—156°. Ausbeute 4,1 g, 68% der Theorie.

130,6, 122,4 mg Subst.: 327,3, 306,8 mg CO_2, 102,9, 95,2 mg H_2O.

$C_{12}H_{18}O_3$	Ber. C 68,53	H 8,63	
	Gef. „ 68,35, 68,36	„ 8,82, 8,70	

$$d_4^{20} = 1{,}0563, \quad n_D^{22°} = 1{,}46623.$$

Die Molekularrefraktion = 55,12; berechnet für die Ketoform 54,88; für die Enolform 56,05.

γ) Homosantensäurediäthylester und deren Verseifung zur Homosantensäure

4,1 g Santenoncarbonsäureester wurden mittels Natriumalkoholat in zugeschmolzenem Rohr in Homosantensäure-äthyl-

[41]) J. W. Brühl, Ber. **24**, 3391 (1891).

ester übergeführt, analog mit der Überführung von Camphocarbonsäureester in Homocamphersäureester nach Haller.[42] Der Homosantensäureester wurde destilliert: Sdp.$_{15\,mm}$ 147 bis 148°. Ausbeute nur 0,8 g.

127,1, 4,851 mg Subst.: 307,1, 11,760 mg CO_2, 109,3, 4,090 mg H_2O.

$C_{14}H_{24}O_4$	Ber. C 65,58	H 9,44
	Gef. „ 65,90, 66,12	„ 9,62, 9,43

Der etwas zu hohe Gehalt an Kohlenstoff ist wahrscheinlich auf einen geringen Gehalt an unverändertem Santenoncarbonsäureester zurückzuführen.

Der Homosantensäureester wurde mit wasserhaltigem, alkoholischem Kali verseift. Die erhaltene, mit Salzsäure freigemachte Homosantensäure wurde mittels Äther isoliert und 2 mal aus Wasser umkrystallisiert, das erstemal unter Verwendung von Tierkohle. Schmp. 164—164,5°; eine Mischprobe mit aus Santenon über Homosantensäuremononitril dargestellte Homosantensäure (Schmp. 164,5—165,5°) schmolz bei 165°.

II. Trockene Destillation von homosantensaurem Calcium

(Vgl. in der Campherreihe Bredt und Rosenberg![43])

3,5 g umkrystallisierte Homosantensäure (Schmp. 158—159°) wurde mit filtriertem Kalkwasser neutralisiert (Indicator: Phenolphthalein). Die Lösung wurde auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Das so erhaltene Calciumsalz der Homosantensäure (4,5 g) wurde mittels einem Metallbad in einem kleinen, an Kühler und Vorlage angeschlossenen Fraktionierkölbchen im Kohlendioxydstrome ebenso weit erwärmt, daß Zersetzung langsam eintrat. Ein grüngelbes Öl destillierte über; nur wenig weiße Dämpfe traten auf.

Das Öl wurde mit Wasserdampf überdestilliert und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und auf gewöhnliche Weise mit Semicarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat versetzt. Dabei wurde ein Semicarbazon erhalten, das 2 mal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Schmp. 228—229°; eine Mischprobe mit Semicarbazon von aus α-Santenol durch Oxydation mit Chromsäure dargestelltem Santenon schmolz bei 228—229°.

---

[42]) Haller, Compt. rend. **110**, 410 (1890).

[43]) J. Bredt u. M. v. Rosenberg, Ann. Chem. **289**, 5 (1896).

5,162 mg Subst.: 11,665 mg CO_2, 4,000 mg H_2O. — 2,574 mg Subst.: 0,488 ccm N_2 (23°, 756 mm).

$C_{10}H_{17}ON_3$	Ber. C 61,49	H 8,78	N 21,53
	Gef. „ 61,63	„ 8,67	„ 21,75

Aus dem Semicarbazon wurde das Keton durch Versetzen mit Oxalsäure und Destillation mit Wasserdampf nach Palmén[44] freigemacht, auf Filterpapier getrocknet und aus einer kleinen Retorte destilliert. Schmp. 50°; eine Mischprobe mit aus α-Santenol mittels Chromsäure in Eisessiglösung nach Palmén[44] dargestelltem Santenon (48—49°), schmolz bei 49—49,5°.

Daß durch trockne Destillation des homosantensauren Calciums Santenon erhalten worden war, wird noch durch folgenden Versuch bestätigt:

0,17 g des Ketons wurden mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydiert, wie bei der Darstellung der Santensäure nach Aschan.[45] Das Reaktionsprodukt, 0,114 g, war Santensäure vom Schmp. 169—170°; eine Mischprobe mit Santensäure vom Schmp. 171° schmolz bei 171°.

7. Umlagerung von α-Santenol mit Natriumalkoholat

α-Santenol wurde mit Natriumalkoholat und Natriummetall umgelagert, etwa wie bei der Überführung von Isoborneol in Borneol:

21 g α-Santenol (Schmp. 77—80°) wurde in 30 g Paraffinöl gelöst. Eine Lösung von 5 g Natrium in absolutem Alkohol (überschüssiger Alkohol war auf dem Wasserbad abdestilliert worden) wurde nebst 4 g fein zerschnittenem Natrium zugesetzt. Das Gemisch wurde 48 Stunden im Ölbad unter Rückflußkühlung auf 180—220° erwärmt. Danach wurde das Produkt mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand destilliert. Siedepunkt der Hauptfraktion (12,5 g) 188—195° (unkorr.). Sie war farblos und halbfest und wurde 2 mal aus Petroläther (Sdp. 30—50°) unter großem Verlust an Substanz umkrystallisiert. Schmp. 105—106°. Merkwürdigerweise schmolz eine Mischprobe mit einem Präparat α-Santenol vom Schmp. 82° bei 97—99°; ein analoges Verhalten ist von Komppa[46] für ein Gemisch von α-Santenol mit einem strukturisomeren Alkohol wahrgenommen worden.

---

[44] J. Palmén, Diss., Helsingfors 1914, S. 91—93.

[45] O. Aschan, Öfversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar, 53 A, Nr. 8 (1910).

[46] G. Komppa, Ann. Chem. 497, 120 (1932).

4,820, 3,634 mg Subst.: 13,615, 10,295 mg CO_2, 4,960, 3,680 mg H_2O.

$C_9H_{16}O$	Ber. C 77,07	H 11,51
	Gef. „ 77,04, 77,26	„ 11,52, 11,33

1,25 g des oben beschriebenen rohen Umlagerungsprodukts wurde mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert wie bei der Darstellung der Santensäure aus α-Santenol nach Aschan.[47]) Das Oxydationsprodukt erwies sich als Santensäure vom Schmp. 170—170,5°; eine Mischprobe mit aus α-Santenol dargestellter Santensäure (Schmp. 170,5°) schmolz bei 170,5°.

Zum Vergleich wurde eine Probe Santenonalkohol (vgl. Wallach[48]) durch Reduktion von 3 g Santenon in alkoholischer Lösung mit 3,5 g Natrium dargestellt. Der Santenonalkohol wurde destilliert (Sdp. etwa 190°) und einmal aus Petroläther vom Sdp. 30—50° umkrystallisiert. Schmp. 101—103°. Semmler und Bartelt[49]) geben den Schmp. 91 bis 92° an. Eine Mischprobe mit dem oben beschriebenen Umlagerungsprodukt von α-Santenol (Schmp. 105—106°) schmolz bei 104—106°.

Analyse des Santenonalkohols:

4,700 mg Subst.: 13,295 mg CO_2, 4,740 mg H_2O.

$C_9H_{16}O$	Ber. C 77,07	H 11,51
	Gef. „ 77,15	„ 11,29

Das aus α-Santenol mittels Natriumalkoholat erhaltene Umlagerungsprodukt ist also mit Santenonalkohol identisch.

8. Ein neues Verfahren zur Darstellung von Santenon

Es wurde ein bei Santenol früher nicht angewendetes, der Methode zur Oxydation von Isoborneol zu Campher[50]) nachgebildetes, einfaches Verfahren zur Darstellung von Santenon aus α-Santenol verwendet:

90 g rohes α-Santenol (Sdp.$_{767\,mm}$ 192—200°, Schmp. 77—80°) wurden unter mechanischem Rühren in ein Gemisch von 130 ccm Salpetersäure von der Dichte 1,40 und 24 ccm Salpetersäure von der Dichte 1,50 binnen etwa 45 Minuten in kleinen Anteilen eingeführt, wobei durch Kühlung mit Eiswasser dafür gesorgt wurde, daß die Temperatur 20–25° betrug. Demnach wurde noch 2¼ Stunde gerührt und dann die Reaktionslösung auf Eis gegossen. Die abgeschiedene Ölschicht wurde mit Sodalösung gewaschen, wobei das Öl halbfest wurde. Es wurde dann mit Wasserdampf destilliert; dabei schied sich festes Santenon im Kühler

---

[47]) O. Aschan, Öfversigt af Finska Vetenskapssocietetens Förhandlingar, 53 A, Nr. 8 (1910).

[48]) O. Wallach, Ann. Chem. **230**, 225 (1885).

[49]) F. W. Semmler u. K. Bartelt, Ber. **40**, 4465 (1907).

[50]) Chem. Industrie **29**, 243.

und in der Vorlage ab. Das Santenon wurde filtriert, auf Filterpapier getrocknet und bei gewöhnlichem Druck destilliert. Sdp. 192—198°. Schmelzpunkt des Destillats 48—49°. Ausbeute 51 g.

Das aus diesem Santenon erhaltene Semicarbazon schmolz bei 227° bis 228°; eine Mischprobe mit Semicarbazon (Schmp. 227—228°) von aus α-Santenol mittels Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung nach Palmén[51]) bereitetem Santenon schmolz bei 227—228°.

Als Nebenprodukt bei der oben beschriebenen Darstellung von Santenon scheint Santensäure aufzutreten, wenn auch in ziemlich unreiner Form.

Die Ausbeute an Santenon ist nach meinen Erfahrungen ungefähr die doppelte als bei den besten früher verwendeten Verfahren, und außerdem ist schon das erste Produkt von der gleichen Reinheit wie das nach der Chromsäuremethode dargestellte und dann der umständlichen und teuren Reinigung über das Semicarbazon unterworfene Santenon.

---

[51]) J. Palmén, Diss., Helsingfors 1914, S. 91—93.

Mitteilung aus dem Technisch-chemischen Laboratorium
der Pendschab Universität, Forman Christian College, Lahore (Indien)

Nachtrag und Berichtigung zu der Arbeit „Über den Farbstoff des Akazienholzes“ [1])

Von **Kushal Chand Gulati** und **Krishnasami Venkataraman**

(Eingegangen am 2. Mai 1933)

Prof. Dr. K. Brass teilt uns soeben mit, daß die Misch-Schmelzpunktsbestimmungen unseres synthetischen Pentahydroxyflavonpentacetats (Schmp. 225°) mit dem Pentaacetyloxyfisetin aus Akazienholz sowie die unseres synthetischen Pentahydroxyflavonpentamethyläthers (Schmp. 148°) mit Pentamethyloxyfisetin keine Depression zeigen. Der direkte Vergleich des synthetischen 3, 7, 3′, 4′, 5′-Pentahydroxyflavons mit Oxyfisetin ergab deren Identität; das erstere zeigte den gleichen Zersetzungspunkt im Thieleschen Kupferblock wie das letztere, und die entwässerte Probe zersetzte sich bei 360°. Infolge der Dunkelfärbung bei 310—340° kann der Zersetzungspunkt nicht direkt im Schmelzpunktsröhrchen beobachtet werden.

Wir danken Herrn Prof. Brass bestens für das große Entgegenkommen, mit dem er die Vergleichung der synthetischen Substanzen mit den Naturprodukten ausführte.

Berichtigung

Auf S. 53 in Formel III lies: $CH_3.O$— statt $CH_3.C$—, und auf S. 55, Zeile 3 v. u. lies: 5,8,3′,4′,5′- statt 5,8,9′,4′,5′-.

Lahore, den 24. April 1933.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **137**, 53 (1933).

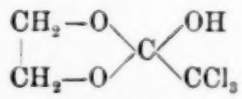
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg

Untersuchungen über die Ring-Kettentautomerie bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen, II

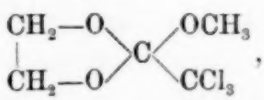
Von **Hans Meerwein** und **Heinz Sönke**

(Eingegangen am 3. Mai 1933)

Vor einiger Zeit[1]) haben wir nachgewiesen, daß das Trichlor-acetylglykol zu den tautomeren Verbindungen gehört, da es sowohl als wahres acyclisches Glykolderivat (I), als auch als cyclisches Orthotrichloressigsäurederivat (II) zu reagieren vermag.

I $CH_2(OH)-CH_2-O.CO.CCl_3$ II 

Mit Diazomethan entsteht ausschließlich der Methyläther der cyclischen Form



dessen Konstitution aus seiner Stabilität gegenüber Alkali, dem Vergleich mit dem auf anderem Wege dargestellten acyclischen Methyläther, sowie besonders deutlich daraus hervorgeht, daß es ebenso, wie bei anderen Orthosäureestern gelingt, die OCH_3-Gruppe durch Erhitzen mit höhermolekularen Alkoholen in Gegenwart von etwas Salzsäure durch andere Alkoxylgruppen zu ersetzen.

Andererseits reagiert das Trichlor-acetyl-glykol mit Acetylchlorid und Thionylchlorid in seiner acyclischen Form unter Bildung des Acetyl-trichloracetyl-glykols, $CCl_3CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$, bzw. des Trichloressigsäure-β-

[1]) Ber. 64, 2375 (1931).

chloräthylesters, $CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2Cl$, deren Konstitution durch die Spaltung in Trichloressigsäure und Acetylglykol bzw. Äthylen-chlorhydrin beim Schütteln mit Wasser oder verdünntem Alkali einwandfrei festgestellt werden konnte.

Über die Lage des Gleichgewichts zwischen den beiden tautomeren Formen des Trichlor-acetyl-glykols

kann auf Grund seines chemischen Verhaltens nichts ausgesagt werden.

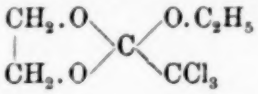
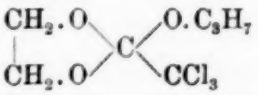
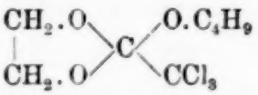
Wir haben zunächst versucht, durch eine Untersuchung der Ultraviolettabsorption des Trichloracetylglykols und seiner Derivate nach dieser Richtung hin nähere Aufschlüsse zu gewinnen, jedoch ohne Erfolg, da die Absorption der CO-Gruppe und der CCl_3-Gruppe nahezu an der gleichen Stelle liegt und die Absorptionsbanden sich daher überlagern.

Dagegen konnte durch Bestimmung der Molekularrefraktion ein eindeutiges Ergebnis erzielt werden. Dies war möglich auf Grund der Feststellung, daß die acyclischen Derivate des Trichloracetyl-glykols, ebenso wie die Trichloressigester einwertiger Alkohole, eine normale Molekularrefraktion oder höchstens eine geringfügige Exaltation besitzen, während die einwandfrei cyclisch gebauten Äther des Trichloracetyl-glykols, welche, wie oben erwähnt, aus dem cyclischen Methyläther durch Umesterung gewonnen wurden, eine beträchtliche Depression von etwa 0,4—0,5 aufweisen. Dies ergibt sich aus folgender Tabelle:

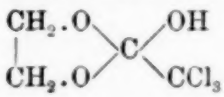
I. Acyclische Derivate

Substanz	M_D		EM_D
	Ber.	Gef.	
$CCl_3.CO.OCH_3$	32,31	32,51	+0,20
$CCl_3.CO.OC_2H_5$	36,93	37,12	+0,19
$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2Cl$	41,79	41,99	+0,20
$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.OCH_3$ . .	43,19	43,44	+0,25
$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$	47,82	47,83	+0,01

II. Cyclische Derivate

Substanz	M_D		EM_D
	Ber.	Gef.	
	47,24	46,69	−0,55
	51,85	51,37	−0,48
	56,47	56,05	−0,42

Betrachtet man auf Grund dieser Feststellung die Molekularrefraktion des Trichloracetyl-glykols unter Berücksichtigung der für die acyclische und cyclische Form berechneten Werte an Hand folgender Zusammenstellung:

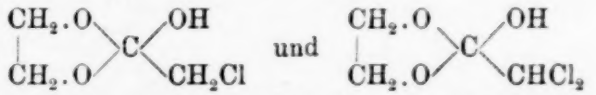
Formel	M_D		EM_D
	Ber.	Gef.	
$HO.CH_2.CH_2.O.CO.CCl_3$	38,45	38,72	+0,27
	37,89	38,72	+0,83

so sieht man, daß bei Zugrundelegung der acyclischen Formel das Trichloracetyl-glykol die auch bei den übrigen Trichloressigestern beobachtete normale Exaltation von etwa 0,2 aufweist, während sich bei der Annahme der cyclischen Form an Stelle der zu erwartenden Depression von etwa 0,4—0,5 eine Exaltation von 0,83 ergibt. Es folgt daraus, daß im Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen des Trichloracetyl-glykols die acyclische Form bei weitem überwiegt.

Daß sich trotzdem bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Trichloracetyl-glykol ausschließlich der cyclische Methyläther bildet, erklärt sich dadurch, daß das Trichloracetyl-glykol in seiner cyclischen Form, als Derivat des Trichloräthylalkohols, einen weit stärker sauren Charakter besitzt und daher weit lebhafter mit Diazomethan reagiert als in seiner

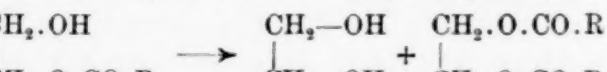
acyclischen Form. Man muß aus diesem Ergebnis ferner schließen, daß sich das Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch einstellt. Eine Trennung der beiden Formen, wie wir sie in unserer ersten Abhandlung für möglich gehalten haben, erscheint danach aussichtslos. Tatsächlich haben wir auch bei mehrfacher fraktionierter Destillation des Trichloracetyl-glykols im Hochvakuum aus Quarzgefäßen niemals eine Andeutung für eine derartige Trennungsmöglichkeit beobachten können.

Wir haben dann unsere Untersuchung auf das Dichloracetyl-glykol, $CHCl_2.CO.O.CH_2.CH_2OH$ und das Monochloracetyl-glykol, $CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2OH$ ausgedehnt, um festzustellen, welchen Einfluß die Natur des Acylrestes auf die Neigung der Monoacyl-glykole in der cyclischen Form zu reagieren, ausübt. Hierbei haben wir die gleichen Methoden angewendet, die sich bei der Untersuchung des Trichloracetyl-glykols bewährt haben. Da das Mono- und Dichlor-acetyl-glykol in ihren cyclischen Formen



Derivate des β-Chloräthylalkohols bzw. β,β-Dichloräthylalkohols darstellen, durfte man auf Grund der Untersuchungen von H. Meerwein und G. Hinz[1]) erwarten, daß sich beide Verbindungen in dieser Form leicht mit Hilfe von Diazomethan methylieren lassen würden.

In der Tat reagieren Mono- und Dichlor-acetyl-glykol lebhaft mit Diazomethan. Die Methylierung verläuft jedoch bei weitem nicht so glatt und eindeutig, wie beim Trichloracetyl-glykol. Neben den erwarteten Methyläthern erhält man vielmehr eine ganze Reihe von Nebenprodukten, deren Entstehung auf eine Disproportionierung der Monoacyl-glykole zu Glykol und Diacyl-glykolen



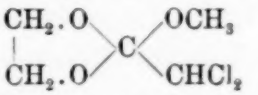
zurückzuführen ist, wie sie bereits von E. Fischer[2]) bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen beobachtet worden ist.

[1]) Ann. Chem. **484**, 7 (1930). [2]) Ber. **53**, 1634 (1920).

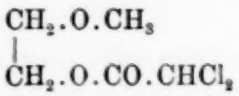
Diese intramolekulare Umesterung wird wahrscheinlich durch die bei der Methylierung stets als Nebenprodukt auftretenden basischen, stickstoffhaltigen Substanzen begünstigt.

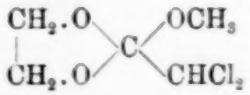
Trotz dieser Nebenreaktionen war es uns möglich, die wahren Methyläther des Mono- und Di-chloracetyl-glykols in reinem Zustande zu isolieren.

Der Methyläther des Dichloracetyl-glykols stellt ein farbloses, esterartig riechendes Öl vom $Sdp._{1,6}$ 69—70° dar. Die Verbindung erwies sich trotz der richtigen Zusammensetzung und des konstanten Siedepunktes als nicht einheitlich. Dies zeigt schon die gefundene Molekularrefraktion, die, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, weder für den acyclischen, noch für den cyclischen Dichloracetyl-glykol-methyläther stimmende Werte ergibt:

Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
38,07	$CH_3O.CH_2.CH_2.O.CO.CHCl_2$	38,32	− 0,25
—		37,75	+ 0,32

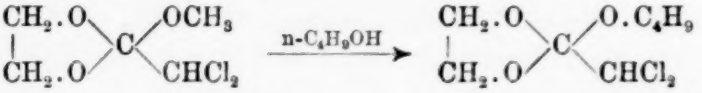
Unter Zugrundelegung der bei den beiden isomeren Methyläthern des Trichlor-acetyl-glykols beobachteten Exaltationen bzw. Depressionen läßt die gefundene Molekularrefraktion erkennen, daß hier ein Gemisch der beiden isomeren Methyläther vorliegen muß. Dies wird durch das Verhalten des Methylierungsproduktes bei der Verseifung mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Dichloressigsäure bestätigt. Hierbei wird nur ein Teil, und zwar mit einer für die wahren Dichloressigester charakteristischen Leichtigkeit verseift, während sich der Rest gegenüber Alkali vollkommen beständig erweist. Aus dem Ergebnis der Verseifung geht hervor, daß das Methylierungsprodukt aus 55 bis 56% des acyclischen Methyläthers (I) und 44—45% des cyclischen Methyläthers (II) besteht:

I 

II 

Zur Isolierung des cyclischen Methyläthers wurde eine größere Menge des Methylierungsproduktes in der angegebenen

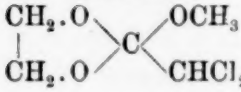
Weise verseift. Der dabei erhaltene Orthodichloressigsäure-äthylen-methylester (II) bildet ein farbloses Öl von etwas muffigem, für tertiäre Alkohole charakteristischem Geruch und siedet unter 1,35 mm Druck bei 66—69°. Er ist in Wasser schwer löslich und gegen verdünntes Alkali vollkommen beständig. Seine Konstitution wurde, ebenso wie bei der entsprechenden Trichloressigsäureverbindung durch die leicht und glatt verlaufende Umesterung mit n-Butylalkohol einwandfrei bewiesen. Hierbei entsteht unter Austausch der OCH_3-Gruppe durch die OC_4H_9-Gruppe der Orthodichloressigsäure-äthylen-n-butylester:



Der bei der Methylierung neben dem Orthodichloressigsäure-äthylen-methylester entstehende acyclische Dichloracetyl-glykol-methyläther konnte infolge der nahe zusammenliegenden Siedepunkte der beiden Isomeren als solcher nicht isoliert werden. Sein Vorliegen geht jedoch einwandfrei aus den erhaltenen Verseifungsprodukten hervor, als welche Glykol-mono-methyläther und dichloressigsaures Natrium identifiziert werden.

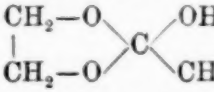
Dagegen ließ sich der acyclische Methyläther aus Dichloracetylchlorid und Glykol-monomethyläther ohne Schwierigkeit synthetisieren.

Die folgende Zusammenstellung gibt eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften und die Verseifung der beiden isomeren Methyläther und zeigt nochmals, daß bei der Methylierung des Dichloracetylglykols ein Gemisch der beiden isomeren Äther entstanden ist.

Substanz	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	Alkaliverbrauch in % d. Th.	Geruch
$CHCl_2 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OCH_3$	58° (0,85 mm)	1,309	1,45157	100	esterartig
Methylierungsprodukt	69—70° (1,6 mm)	1,344	1,46025	55—56	„
	66—69° (1,35 mm)	1,387	1,47032	0	muffig

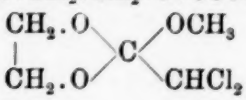
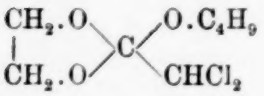
Die Methylierung des Dichloracetylglykols mit Diazomethan hat demnach ergeben, daß diese Verbindung, ebenso wie das Trichloracetylglykol zu den tautomeren Verbindungen gehört, da sie sowohl in einer cyclischen wie in einer acyclischen Form zu reagieren vermag. Während aber das Trichloracetylglykol bei der Methylierung ausschließlich den cyclischen Methyläther liefert, entstehen bei der Methylierung des Dichloracetylglykols beide isomeren Äther nebeneinander. Man muß daraus schließen, daß die Neigung zur Bildung der cyclischen Form beim Trichloracetylglykol größer ist als beim Dichloracetylglykol. Das Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Formen

muß also beim Dichloracetylglykol noch weiter auf der linken Seite liegen als bei der Trichloracetylverbindung. Die Molekularrefraktion des Dichloracetylglykols gibt demgemäß Werte, die nur mit der acyclischen und nicht mit der cyclischen Formel vereinbar sind.

Gefunden M_D	Berechnet für	M_D	EM_D
33,70	$HO.CH_2.CH_2.O.CO.CHCl_2$	33,58	+ 0,12
—		33,02	+ 0,68

Daß diese aus der Molekularrefraktion gezogene Schlußfolgerung berechtigt ist, ergibt sich daraus, daß die Molekularrefraktionen des cyclischen Methyl- und Butyläthers des Dichloracetylglykols ebenso wie die entsprechenden cyclischen Trichloracetyl-glykolderivate eine Depression aufweisen, während der acyclische Dichloracetylglykol-methyläther, ebenso wie das Dichloracetylglykol selbst, eine geringe Exaltation der Molekularrrefraktion ergibt (vgl. folgende Tabelle).

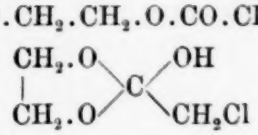
Der durch Einwirkung von Diazomethan auf das Monochlor-acetylglykol erhaltene Methyläther erwies sich als reiner acyclischer Monochlor-acetylglykolmethyläther, $CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.OCH_3$ und ist identisch

Substanz	M_D Ber.	M_D Gef.	EM_D
$CH_3O.CH_2.CH_2.O.CO.CHCl_2$	38,32	38,49	+ 0,17
	37,75	37,62	− 0,13
	51,60	51,21	− 0,39

mit dem aus Chloracetylchlorid und Glykolmonomethyläther synthetisierten Produkt. Er verseift sich quantitativ beim Schütteln mit Wasser oder verdünnter Natronlauge mit der für die Monochloressigester charakteristischen Leichtigkeit; er enthält also keinen cyclischen Methyläther. Die folgende Tabelle, in der die physikalischen Eigenschaften und die Verseifung der beiden auf verschiedenen Wegen dargestellten Methyläther zusammengestellt sind, zeigt einwandfrei ihre Identität.

$CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.O.CH_3$	Siedep.	d_4^{20}	n_{20}^D	M_D	Alkaliverbr. in % d. Th.	Geruch
Aus Monochlor-acetyl-glykol u. Diazomethan	60° (1,3 mm)	1,2015	1,43821	33,35	101,2	esterartig
Aus Chloracetylchlorid u. Glykol-monomethyläther	61° (1,6 mm)	1,2016	1,43905	33,39	98,8	„

Damit ist der Beweis erbracht, daß das Monochloracetyl-glykol bei der Methylierung mit Diazomethan nur in seiner acyclischen Form zu reagieren vermag. Auch die Molekularrefraktion des Monochloracetyl-glykols zeigt dementsprechend Werte, die nur mit der acyclischen Formel vereinbar sind.

Formel	M_D Ber.	M_D Gef.	EM_D
$HO.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2Cl$	28,72	28,68	− 0,04
	28,15	28,68	+ 0,53

Die vorstehenden Untersuchungen haben also ergeben, daß die Neigung zur Bildung cyclischer Orthosäurederivate vom Trichloracetylglykol über die Dichloracetyl-verbindung bis zum Monochloracetylglykol abnimmt, was zweifellos mit der abnehmenden Additionsfähigkeit der CO-Gruppe zusammenhängt. Eine dahingehende Vermutung ist bereits von H. Hibbert[1]), auf dessen Arbeiten weiter unten noch näher eingegangen werden soll, ausgesprochen worden.

Um zu prüfen, ob auch die Trichloressigester der 1,3-Glykole eine gleiche Neigung zur Bildung cyclischer Orthosäurederivate erkennen lassen, wie die entsprechenden Derivate des Äthylenglykols, wurde auch das Trichloracetyl-trimethylenglykol, $CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2OH$ mit Diazomethan behandelt. Der Ester reagiert sehr lebhaft mit Diazomethan. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes konnte jedoch der erwartete Methyläther nicht nachgewiesen werden; vielmehr wurde neben reichlichen Mengen Chloroform ein zähes, dunkelbraunes Öl erhalten, das sich auch im Hochvakuum nicht destillieren ließ. Dasselbe besteht zur Hauptsache aus einem hochmolekularen acyclischen Kohlensäureester des Trimethylenglykols, $HO(CH_2)_3O.CO.O(CH_2)_3O.CO.O(CH_2)_3O\ldots$, der durch Spaltung des Trichloracetyl-trimethylenglykols wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß der bei der Diazomethanzersetzung gebildeten basischen Produkte entstanden ist.

Diese Vermutung konnte dadurch gestützt werden, daß das Trichloracetyl-trimethylenglykol beim Erhitzen mit einigen Tropfen Triäthylamin eine gleichartige Spaltung in Chloroform und ein hochmolekulares, nicht destillierbares Öl erleidet, das sich mit dem bei der Methylierung entstandenen Produkt identisch erwies. Bei der Verseifung dieses hochmolekularen Produktes mit alkoholischer Natronlauge wurden Natriumcarbonat und Trimethylenglykol erhalten.

Die Unfähigkeit des Trichloracetyl-trimethylenglykols, in der cyclischen Form zu reagieren, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich die freie Hydroxylgruppe in einer ungünstigen Lage zur CO-Gruppe befindet. Es schien nicht

[1]) Canad. Journ. 1931, S. 259.

ausgeschlossen, daß diese Verhältnisse bei der Trichloracetylverbindung des Dioxytetramethylmethans, $CCl_3.CO.OCH_2.C(CH_3)_2.CH_2OH$, günstiger liegen würden. Daher wurde auch diese Verbindung der Einwirkung von Diazomethan unterworfen. Das Ergebnis war jedoch das gleiche wie beim Trichloracetyl-trimethylenglykol. Obwohl die Verbindung energisch mit Diazomethan reagiert, konnte kein Methyläther der erwarteten Zusammensetzung isoliert werden. Vielmehr trat eine gleichartige Spaltung in Chloroform und eine hochmolekulare nicht destillierbare Verbindung ein, in der sehr wahrscheinlich ein dem obigen analog gebauter acyclischer Kohlensäureester des Dioxy-tetramethylmethans vorliegt. Auch die Molekularrefraktionen des Trichloracetyl-trimethylen-glykols und Trichloracetyl-dioxytetramethyl-methans lassen keine Andeutung für das Auftreten dieser Verbindungen in cyclischen Formen erkennen. Die Werte stimmen fast theoretisch auf die acyclischen Formen (vgl. den Versuchsteil).

Einige Zeit nach der Mitteilung von H. Meerwein und G. Hinz[1]) über die Entstehung eines cyclischen Methyläthers bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Trichlor-acetyl-glykol erschien eine Arbeit von H. Hibbert und M. Greig, die sich im Hinblick auf den Mechanismus der Acylwanderungen bei partiell acylierten mehrwertigen Alkoholen gleichfalls mit den Mono-, Di- und Tri-chloracetylverbindungen mehrwertiger Alkohole beschäftigt.[2]) Wir sind bereits in unserer ersten Abhandlung auf diese Arbeit kurz eingegangen, müssen aber jetzt auf Grund der vorstehend beschriebenen neuen Versuche nochmals auf dieselbe zurückkommen.

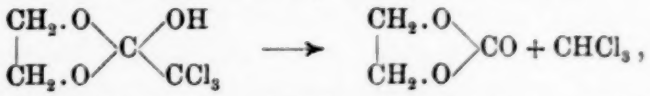
Auf Grund der bemerkenswerten Beobachtung, daß das

---

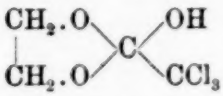
[1]) Ann. Chem. **484**, 7 (1930).

[2]) Canad. Journ. **1931**, S. 254. Die Arbeit von H. Hibbert u. M. Greig ist etwa 4 Monate nach der Abhandlung von G. Hinz und mir bei der Redaktion eingelaufen. In dieser Abhandlung habe ich mir die weitere Bearbeitung der Reaktion im Hinblick auf den Mechanismus der Acylwanderungen vorbehalten. Es scheint mir daher ein unbilliges Verlangen von Herrn Hibbert zu sein [vgl. Ber. **65**, 200 (1932)], ihm nunmehr die Weiterbearbeitung dieses Themas zu überlassen, um so mehr, nachdem sich herausgestellt hat, daß die experimentellen Angaben und theoretischen Schlußfolgerungen von Herrn Hibbert in weitem Umfange unrichtig sind (H. Meerwein).

Trichloracetyl-glykol beim Erhitzen, namentlich unter dem katalytischen Einfluß von Basen (Pyridin), glatt in Chloroform und Kohlensäure-äthylenester zerfällt



sowie auf Grund der — wie sich gezeigt hat, unrichtigen — Feststellung, daß das Trichloracetyl-glykol nicht mit Säurechloriden reagiert, haben H. Hibbert und M. Greig angenommen, daß das Trichloracetyl-glykol praktisch vollständig[1]) in der Form des cyclischen Orthosäurederivats



vorliegt. Das gleiche wird, ohne genauere Begründung, für das Dichloracetyl-glykol und das Trichloracetyl-trimethylenglykol angenommen. Wie in der vorstehenden Abhandlung gezeigt wurde, ist diese Annahme unrichtig. In allen 3 Fällen liegt das Gleichgewicht zwischen den cyclischen und acyclischen Isomeren weitgehend auf der Seite der acyclischen Formen.

Eine Stütze für die Formulierung des Dichloracetyl-glykols als cyclisches Orthosäurederivat erblicken St. Allen und H. Hibbert[2]) in einem Vergleich der elektrischen Momente

---

[1]) Herr Hibbert weist in seiner Erwiderung auf unsere erste Abhandlung darauf hin [Ber. **65**, 200 (1932)], daß unsere Angabe, wonach das Trichloracetyl-glykol nach seiner Ansicht ausschließlich in seiner cyclischen Form vorliege, nicht richtig sei, daß er vielmehr stets angenommen habe, daß ein Gleichgewicht zwischen beiden isomeren Formen vorliege. Das ist in gewisser Hinsicht richtig, denn Herr Hibbert schreibt (Canad. Journ. **1931**, S. 259): „Theoretically, at least, there must exist in all of these cases an equilibrium between the open-chain form and its corresponding ring isomer". An anderer Stelle schreibt jedoch Herr Hibbert (S. 257): „All attempts to synthesize it (the monotrichloracetate of ethylene glycol) yielded only the corresponding dioxolane". Wir hätten danach wohl richtiger geschrieben, daß nach Ansicht von H. Hibbert und M. Greig das Trichloracetyl-glykol praktisch vollständig in seiner cyclischen Form vorliegt. Im übrigen ist diese Streitfrage ja dadurch gegenstandslos geworden, daß wir nachgewiesen haben, daß das Gleichgewicht zwischen den beiden isomeren Formen des Trichloracetyl-glykols weitgehend auf der Seite der acyclischen Form liegt.

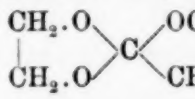
[2]) Ber. **65**, 1368 (1932).

des Dichloracetyl-glykols und des (angeblich acyclischen) Monochlor-acetylglykols).[1]) Aus dem elektrischen Moment wird der in dem vermeintlich cyclischen Dichlor-acetyl-glykol vorhandene Winkel zwischen den beiden Sauerstoffvalenzen berechnet. Hierzu ist zu bemerken, daß das von H. Hibbert und M. Greig erhaltene Dichloracetyl-glykol zweifellos sehr stark verunreinigt gewesen ist. Die Verfasser geben für diese Verbindung einen Sdp. von 106° unter 0,08 mm an, während wir für die reine, aus Dichloracetyl-chlorid und Glykol erhaltene Verbindung einen Sdp. von 81—82° unter 0,5 mm festgestellt haben. Die mitgeteilte, allerdings um 0,38% zu hohe Chlorbestimmung gibt bei diesen Verbindungen keinen sicheren Anhaltspunkt. Ein viel zuverlässigeres Kriterium für die Reinheit dieser Verbindungen ist die oben erwähnte Verseifung beim Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Säure. H. Hibbert und M. Greig haben das Dichloracetyl-glykol durch Anlagerung von Dichloressigsäure an Äthylenoxyd gewonnen. Wie wir fanden, verläuft diese Reaktion sehr wenig glatt. Neben maximal 34% Dichloracetylglykol entstehen reichliche Mengen von höher siedenden Produkten, und zwar das Di-dichloracetyl-glykol, $CHCl_2.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CHCl_2$, sowie Dichloracetylverbindungen von Polyäthyenglykolen, so daß es überhaupt nur bei sehr großen Ansätzen und sehr sorgfältigem, mehrfachem Fraktionieren gelingt, aus dem erhaltenen Reaktionsgemisch ein reines Dichloracetyl-glykol zu isolieren. Das Dichloracetyl-glykol von H. Hibbert und M. Greig ist daher zweifellos stark mit diesen höhersiedenden Nebenprodukten verunreinigt gewesen. Damit sind aber auch alle Schlußfolgerungen, welche die Verfasser aus dem Verhalten dieser Verbindung in bezug auf seine Konstitution gezogen haben, hinfällig.

Für das Monochlor-acetylglykol nehmen H. Hibbert und M. Greig ohne nähere Begründung an, daß es, im Gegensatz zur Tri- und Di-chloracetylverbindung, praktisch vollständig in der acyclischen Form vorliegt, d. h. es tritt nach ihrer Ansicht beim Übergang von der Dichloracetylverbindung zur Monochloracetylverbindung eine plötzliche sprunghafte

[1]) Ber. **65**, 1368 (1932).

Änderung in der Konstitution dieser Verbindungen ein. Eine Stütze für diese Annahme erblicken die Verfasser darin, daß das Monochlor-acetylglykol mit Wasser mischbar ist, während sich die Di- und Tri-chloracetylverbindungen nur schwer in Wasser lösen.[1]) Da der Übergang von der cyclischen zur acyclischen Form, wie aus den Eigenschaften der isomeren Methyläther hervorgeht, mit einer bedeutenden Erniedrigung des spez. Gewichtes und des Brechungskoeffizienten verbunden ist, müßte sich die von H. Hibbert und M. Greig angenommene sprunghafte Konstitutionsänderung beim Übergang vom Dichlor- zum Monochlor-acetylglykol in einer sprunghaften Abnahme des spez. Gewichts und des Brechungskoeffizienten äußern. Dies ist aber, wie die folgende Tabelle zeigt, durchaus nicht der Fall; vielmehr ist die Abnahme des spez. Gewichts und des Brechungskoeffizienten beim Übergang vom Trichlor- zum Dichlor-acetyl-glykol annähernd ebenso groß, wie beim Übergang vom Dichlor- zum Monochlor-acetyl-glykol.

Substanz	d_4^{20}	Δ	n_D^{20}	Δ
$CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2OH$	1,532	0,094	1,48378	0,01125
$CHCl_2.CO.O.CH_2.CH_2OH$	1,438	0,108	1,47253	0,01163
$CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2OH$	1,330		1,46090	
$CHCl_2.CO.O.CH_2.CH_2.OCH_3$	1,309		1,45157	
	1,387	0,078	1,47032	0,01875

Damit ist also auch die von H. Hibbert und M. Greig gemachte Annahme eines grundsätzlichen Unterschiedes zwischen der Konstitution des Monochlor-acetylglykols und den entsprechenden Di- und Tri-chloracetyl-verbindungen als irrtümlich nachgewiesen.

Wir beabsichtigen die Untersuchung unter Verwendung der von uns ausgearbeiteten und bewährten Methoden fortzusetzen und auf die Aminoalkohole, Diamine und ähnliche Verbindungen, bei denen man die Wanderung von Acylgruppen festgestellt hat, auszudehnen.

[1]) Eine genaue Löslichkeitsbestimmung dieser Verbindungen in Wasser ist wegen ihrer leichten Verseifbarkeit unmöglich.

Beschreibung der Versuche

I. Trichloracetyl-derivate des Äthylenglykols

Trichlor-acetyl-glykol, $CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.OH$

Die Verbindung wurde zuerst von H. Meerwein und G. Hinz durch Anlagerung von Trichloressigsäure an Äthylenoxyd dargestellt. Ein noch etwas reineres Produkt erhält man durch Umsetzung von Glykol mit Trichlor-acetylchlorid. Hier, wie auch bei den weiter unten beschriebenen ähnlichen Umsetzungen hat sich das Dioxan als Verdünnungsmittel am besten bewährt. Es ist eines der wenigen indifferenten Lösungsmittel für einfache Glykole und kann nach beendeter Umsetzung aus dem Reaktionsgemisch leicht durch Abdestillieren entfernt werden. Seine günstige Wirkung beruht zum Teil sicherlich auch darauf, daß es infolge seines schwach basischen Charakters die sekundären Umsetzungen der Glykole mit der abgespaltenen Salzsäure verhindert, oder wenigstens doch stark einschränkt. Um die Salzsäure möglichst rasch aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und so diese sekundären Reaktionen noch weiter zurückzudrängen, hat es sich im allgemeinen als zweckmäßig erwiesen, die Umsetzungen bei etwas höheren Temperaturen und unter gleichzeitigem Durchleiten eines lebhaften Kohlendioxydstromes vorzunehmen. Das sonst bei ähnlichen Umsetzungen meist angewandte Pyridin ist in den vorliegenden Fällen nicht brauchbar, da es einmal eine Spaltung der entstehenden Ester bewirkt, andererseits wegen der leichten Verseifbarkeit der Reaktionsprodukte durch Wasser und verdünnte Säuren nicht vollständig durch Auswaschen aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden kann.

Zu einer Lösung von 6,2 g Glykol in 20 ccm Dioxan[1]) läßt man unter Feuchtigkeitsausschluß eine Mischung von 18,2 g Trichloracetyl-chlorid und 10 ccm Dioxan hinzutropfen. Nach 2—3 stündigem gelindem Erwärmen ist die anfangs schwache Salzsäureentwicklung beendet. Das Dioxan wird abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Ausbeute 17 g = 82% d. Th.; farbloses, geruchloses, in Wasser schwer lösliches Öl. Sdp. 83° (0,8 mm), 89° (1,75 mm).

[1]) Gereinigt nach der Vorschrift von E. Eigenberger, dies. Journ. [2] **130**, 78 (1931).

$d_4^{20} = 1{,}532$, $n_D^{20} = 1{,}48378$; daraus $M_D = 38{,}72$ (ber. 38,45)

0,1913 g Subst.: 0,1616 g CO_2, 0,0436 g H_2O. — 0,1742 g Subst.: 0,3613 g AgCl.

$C_4H_5O_3Cl_3$	Ber. C 23,14	H 2,43	Cl 51,29
	Gef. „ 23,04	„ 2,55	„ 51,31

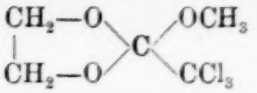
Beim Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Trichloressigsäure ist die Verseifung des Trichloracetyl-glykols schon nach 10 Minuten beendet. 0,7382 g verbrauchten 35,52 ccm n/10-NaOH (ber. 35,58 ccm).

Beim längeren Aufbewahren disproportioniert sich das Trichloracetyl-glykol, ebenso wie die sämtlichen weiter unten beschriebenen Monoacylglykole zum Di-trichloracetyl-glykol und Glykol. Es ist wahrscheinlich, daß diese Disproportionierung durch das Alkali des Glases beschleunigt wird. Aus diesem Grunde haben wir alle Monoacylglykole stets aus Quarzgefäßen destilliert.

Die bereits in der ersten Abhandlung beschriebenen Derivate des Trichloracetyl-glykols haben wir zum Zwecke der genauen Festlegung ihrer physikalischen Eigenschaften nochmals in größeren Mengen dargestellt und besonders sorgfältig gereinigt, so daß wir nachstehend die bereits gemachten Angaben ergänzen bzw. präzisieren können.

Verbindung	Dargestellt aus	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D Ber.	M_D Gef.	EM_D
Trichloracetyl-glykol-methyläther, $CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.OCH_3$	Trichlor-acetylchlorid + Glykolmonomethyl-äther	61° (0,9 mm)	1,3866	1,45626	43,19	43,44	+0,25
Acetyl-trichlor-acetyl-glykol, $CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_3$	a) Trichloracetyl-glykol + Acetylchlorid	96° (2 mm)	1,447	1,46620	47,82	47,76	−0,06
	b) Trichloracetyl-chlorid + Glykolmonoacetat	97—98,5° (2,3 mm)	1,445	1,46633	47,82	47,83	+0,01
Trichloressigsäure-β-chloräthylester, $CCl_3.CO.O.CH_2.CH_2Cl$	a) Trichloracetyl-glykol + Thionylchlorid	78—79° (3,3 mm)	1,528	1,48092	41,79	42,08	+0,29
	b) Trichloracetyl-chlorid + Äthylen-chlorhydrin	68—69° (1,55 mm)	1,533	1,48134	41,79	41,99	+0,20

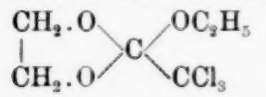
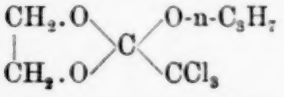
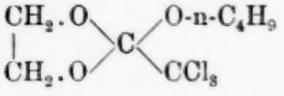
Ortho-trichloressigsäure-äthylen-methylester,



Die Methylierung des Trichloracetyl-glykols mit Diazomethan erfolgt zweckmäßig unter Verdünnen mit Tetrachlorkohlenstoff. Aus 17,5 g Trichloracetyl-glykol und 6 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden insgesamt 14,6 g des obigen Methylesters erhalten, was einer Ausbeute von 78,2% entspricht. Als Nebenprodukte entstanden in geringer Menge Glykolmonomethyläther und Trichloressigsäure-methylester. Acyclischer Trichloracetyl-glykol-methyläther konnte nicht nachgewiesen werden. $Sdp._{10}$ 112—113°, Schmp. 78—78,5°.

$d_4^{105,5} = 1{,}4155$, daraus $d_4^{20} = 1{,}486$[1]); $n_D^{100,5} = 1{,}45652$; $M_D^{100,5} = 42{,}57$ (ber. 42,62).

Für die aus obigem Methylester durch Umesterung mit Alkohol und etwas Salzsäure erhaltenen homologen Ester wurden folgende Eigenschaften ermittelt:

Nr.	Verbindung	Siedep.	Schmp.	d_4^{20}	n_D^{20}	M_D Ber.	M_D Gef.	EM
I		119—120° (10 mm)	26,4°	1,429	1,47846	47,24	46,69	− 0,5
II		99° (2,1 mm)	erstarrt nicht	1,370	1,47635	51,85	51,37	− 0,4
III		126,5° (5,85 mm)	erstarrt nicht	1,321	1,47439	56,47	56,05	− 0,4

I. 0,2354 g Subst.: 0,2635 g CO_2, 0,0802 g H_2O. — 0,2032 g Subst.: 0,3678 g AgCl.

$C_5H_9O_3Cl_3$	Ber. C 30,58	H 3,85	Cl 45,18
	Gef. „ 30,53	„ 3,81	„ 44,78

III. 0,1422 g Subst.: 0,1904 g CO_2, 0,0635 g H_2O. — 0,1739 g Subst.: 0,2855 g AgCl.

$C_5H_{13}O_3Cl_3$	Ber. C 36,44	H 4,97	Cl 40,37
	Gef. „ 36,52	„ 4,99	„ 40,61

[1]) Bei der Umrechnung der Dichte auf 20° wurde eine Korrektur von 0,00085 pro Grad angebracht.

Sämtliche Ester riechen campherartig und sind gegenüber verdünntem Alkali vollkommen beständig.

II. Dichloracetyl-derivate des Äthylenglykols

Mono-dichloracetyl-glykol, $CHCl_2.CO.O.CH_2.CH_2.OH$

a) Darstellung aus Äthylenoxyd und Dichloressigsäure. In 140 g frisch destilliertes Äthylenoxyd werden unter Eiskühlung nach und nach 100 g Dichloressigsäure eingetropft (entsprechend 4 Mol. Äthylenoxyd auf 1 Mol. Dichloressigsäure), wobei leichte Erwärmung eintritt. Das Reaktionsgemisch bleibt hierauf 8 Tage bei 10—15° in einer Druckflasche stehen. Es reagiert jetzt gegenüber Neutralrot neutral. Bei der nachfolgenden Destillation wurden 59 g einer Fraktion vom Siedepunkt$_{2-3}$ 108—118° erhalten, die vorwiegend aus dem Mono-dichloracetyl-glykol besteht (Ausbeute 34%). Nach mehrfachem Destillieren aus einem Ladenburgkolben aus Quarzglas geht der Ester als farbloses, geruchloses Öl konstant bei 81 bis 82° unter 0,5 mm über.

$d_4^{20} = 1{,}429$; $n_D^{20} = 1{,}47345$; $M_D = 33{,}97$ (ber. 33,58)

0,1508 g Subst.: 0,1527 g CO_2, 0,0465 g H_2O.

$C_4H_6O_3Cl_2$	Ber.	C 27,75	H 3,50
	Gef.	„ 27,62	„ 3,45

Neben dem Mono-dichloracetyl-glykol erhält man in überwiegender Menge höher siedende Fraktionen, die aus dem Di-dichloracetyl-glykol und den Dichloracetylverbindungen der Polyäthylen-glykole bestehen.

b) Darstellung aus Dichloracetylchlorid und Glykol. Viel leichter erhält man ein reines Mono-dichloracetyl-glykol durch Umsetzung von Dichloracetylchlorid mit Glykol. Eine Lösung von 12,4 g Glykol in 45 ccm Dioxan wird unter lebhaftem Durchleiten von Kohlendioxyd auf 88—90° Innentemperatur erwärmt. Hierzu läßt man ein Gemisch von 29,5 g Dichloracetylchlorid und 25 ccm Dioxan langsam zutropfen. Zum Schluß wird noch etwa 2 Stunden im lebhaften CO_2-Strom auf 90° erwärmt, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Dann wird das Dioxan im Vakuum abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert. Man erhält 26,1 g rohes Dichloracetyl-glykol, aus dem man durch mehrfaches Fraktionieren

den reinen Ester als farbloses, geruchloses Öl vom $Sdp._{0,5}$ 81 bis 82° gewinnt.

$d_4^{20} = 1{,}438$; $n_D^{20} = 1{,}47253$; $M_D = 33{,}70$ (ber. 33,58)

Der Ester ist schwer löslich in Wasser, verseift sich aber rasch beim Schütteln mit Wasser. 0,2357 g Subst. verbrauchten nach 20 Minuten langem Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation der abgespaltenen Säure 13,80 ccm n/10-NaOH (ber. 13,63 ccm).

Beim längeren Aufbewahren in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas tritt eine Disproportionierung zu Glykol und Di-dichloracetyl-glykol ein.

Einwirkung von Diazomethan auf das Mono-dichlor-acetyl-glykol

Wie bereits im theoretischen Teil bemerkt, verläuft die Methylierung des Mono-dichloracetyl-glykols mit Diazomethan deshalb recht kompliziert, weil unter dem Einfluß der bei der Diazomethanzersetzung entstehenden basischen Produkte eine teilweise Disproportionierung des Mono-dichloracetyl-glykols zu Glykol und Di-dichloracetyl-glykol erfolgt. Das Methylierungsprodukt enthält deshalb neben den beiden isomeren Methyläthern des Mono-dichloracetyl-glykols die folgenden Substanzen: Glykol, Glykol-mono- und -dimethyläther und Di-dichloracetylglykol. Außerdem bildet sich durch eine bisher ungeklärte Nebenreaktion etwas Dichloressigsäuremethylester. Eine Trennung dieser verschiedenen Produkte gelang teils durch fraktionierte Destillation, teils durch Umsetzung der einzelnen Fraktionen mit Borsäure und Zersetzung der entstehenden Borsäureester mit Wasser oder Alkali nach dem Verfahren des D. R. P. 448419.

In 45 g Mono-dichloracetyl-glykol wurden insgesamt 20 g Diazomethan eingeleitet (ber. 10,93 g). Die ersten 6 g werden sehr rasch verbraucht, dann verläuft die Reaktion träger. Durch mehrfache Destillation teils unter gewöhnlichem Druck, teils im Vakuum wurden die folgenden Fraktionen erhalten:

Fraktion 1, Sdp. 78—82° (0,95 g), besteht aus Glykol-dimethyläther, wie aus dem charakteristischen Geruch und aus dem Siedepunkt (Sdp. des Glykol-dimethyläthers 82—83°) hervorgeht.

Fraktion 2, Sdp. 116—126° (2,6 g), enthält neben wenig Dichloressigsäuremethylester hauptsächlich Glykol-monomethyläther (Sdp. 125°), der durch sein p-Nitrobenzoat, Schmp. 49,5—50,5° charakterisiert wurde.

Fraktion 3, Sdp. 136—146° (3,1 g), enthält neben wenig Glykol-monomethyläther hauptsächlich Dichloressigsäure-methylester (Sdp. 143,3°). Zur Abtrennung des ersteren wurde die Fraktion mit überschüssiger Borsäure erhitzt, und der Dichloressigsäure-methylester im Vakuum abdestilliert. Hierbei geht der Ester unter 11 mm Druck bei 36—37° als farbloses, angenehm esterartig riechendes Öl über. Beim Schütteln mit Wasser wird er rasch verseift.

0,1723 g Subst. verbrauchten beim Schütteln mit Wasser innerhalb 10 Minuten 11,82 ccm n/10-NaOH, ber. 12,05 ccm.

0,1249 g Subst.: 0,1164 g CO_2, 0,0334 g H_2O.

$C_3H_4O_2Cl_2$	Ber. C 25,18	H 2,80	
	Gef. „ 25,42	„ 2,99	

Fraktion 4, Sdp. 189—198° (0,95 g), erweist sich als Äthylen-glykol.

Fraktion 5, $Sdp._1$ 89—110° (3,35 g), enthält hauptsächlich unverändertes Mono-dichloracetyl-glykol.

Fraktion 6, $Sdp._{0,5}$ 116—126° (6,95 g), erweist sich als ein Gemisch von Mono- und Di-dichloracetylglykol.

0,1944 g Subst.: 0,3637 g AgCl.

Mono-dichloracetyl-glykol	Ber. Cl 41,02	
Di-dichloracetyl-glykol	Ber. „ 50,0	Gef. Cl 46,28

Fraktion 7, $Sdp._2$ 46—58° (20,7 g) stellt die Hauptfraktion dar und besteht anfangs aus zwei miteinander nicht mischbaren farblosen Ölen, die sich nach eintägigem Stehen vollständig miteinander gemischt haben. Hier liegt ein Gemisch von Glykol und den beiden isomeren Dichloracetyl-glykol-methyläthern vor. Zur Abtrennung des Glykols wird die Fraktion mit überschüssiger Borsäure erhitzt, und nach sorgfältiger Entfernung des Wassers das Gemisch der beiden isomeren Methyläther im Vakuum abdestilliert; Ausbeute 15,4 g. Siedepunkt nach nochmaliger Destillation 69—70° unter 1,6 mm Druck.

$$d_4^{20} = 1{,}344;\ n_D^{20} = 1{,}45953$$

0,1517 g Subst.: 0,1782 g CO_2, 0,0577 g H_2O.

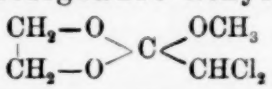
$C_5H_8O_3Cl_2$	Ber. C 32,09	H 4,31
	Gef. „ 32,04	„ 4,26

Daß ein Gemisch des acyclischen und cyclischen Dichloracetyl-glykol-methyläthers vorliegt, folgt aus dem Verhalten beim Schütteln mit Wasser. Hierbei wird nur ein Teil, nämlich der acyclische Äther, rasch verseift, während der Rest, der cyclische Äther, unverändert bleibt. 0,2218 g Subst. verbrauchten beim Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation innerhalb einer halben Stunde bis zur bleibenden alkalischen Reaktion 6,67 ccm n/10-NaOH, berechnet für den reinen acyclischen Methyläther 11,86 ccm. Hieraus berechnet sich die Menge an acyclischem Methyläther zu 56,24% und an cyclischem Methyläther zu 43,76%.

Es wurden demnach bei der Methylierung von 45 g Monodichloracetyl-glykol folgende Produkte erhalten:

Acyclischer Dichloracetylglykol-methyläther	8,66 g
Orthodichloressigsäure-äthylen-methylester .	6,74 „
Glykol	6,25 „
Glykol-monomethyläther	2,6 „
Glykol-dimethyläther	0,95 „
Unverändertes Mono-dichloracetyl-glykol + Di-dichloracetyl-glykol	10,50 „
Dichloressigsäure-methylester	3,1 „
	38,80 g

Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester,



Da eine Trennung der beiden isomeren Methyläther durch Destillation unmöglich ist, wurde zur Isolierung des cyclischen Esters und zum Nachweis des acyclischen Äthers das Gemisch der beiden Isomeren der Verseifung unterworfen.

4,85 g des Gemisches werden durch Schütteln mit Wasser unter Neutralisation der entstehenden Dichloressigsäure mit n/10-NaOH verseift; Verbrauch an n/10-NaOH 145,2 ccm. Hierbei bleibt der Ortho-dichloressigsäure-äthylen-methylester als farbloses Öl zurück, das in Wasser unlöslich und gegen verd. Alkali beständig ist. Er wird im Scheidetrichter von der wäßrig-alkalischen Schicht getrennt, in Äther

aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers geht der Orthodichloressigsäure-äthylenmethylester unter 1,35 mm Druck zwischen 66—69° über; Ausbeute 1,7 g. Er stellt ein farbloses Öl von muffigem, für tertiäre Alkohole charakteristischem Geruch dar. Unter 9 mm Druck siedet der Ester bei 91—92,5°.

$d_4^{20} = 1{,}387$; $n_D^{20} = 1{,}47032$; $M_D = 37{,}62$ (ber. 37,75)

0,1543 g Subst.: 0,1824 g CO_2, 0,0571 g H_2O.

$C_5H_8O_3Cl_2$	Ber. C 32,09	H 4,31
	Gef. „ 32,24	„ 4,14

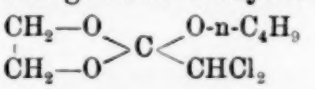
Die nach der Abtrennung des cyclischen Methyläthers erhaltene wäßrig-alkalische Schicht wird im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und vorsichtigen Abdestillieren des Äthers erhält man 0,72 g Glykolmonomethyläther vom Sdp. 110—130°; sein p-Nitrobenzoat zeigt den Schmp. 48,5—50°.

Die ausgeätherte wäßrige Schicht wird bei 50° im Vakuum eingedunstet. Als Rückstand bleibt ein gelbliches Salz zurück (2,03 g). Die Analyse des bei 110° im Vakuum getrockneten Salzes zeigt die Zusammensetzung des dichloressigsauren Natriums.

0,1264 g Subst.: 0,2375 g AgCl.

$C_2HO_2Cl_2Na$	Ber. Cl 47,02	Gef. Cl 46,48

Ortho-dichloressigsäure-äthylen-n-butylester,



Die Umesterung des Methylesters zum Butylester wurde in der bereits bei der entsprechenden Trichloressigsäureverbindung beschriebenen Weise[1]) ausgeführt. Der Ortho-dichloressigsäure-äthylen-n-butylester bildet ein farbloses Öl vom $Sdp._{10}$ 117—119°, das etwas angenehmer riecht als der Methylester. Gegenüber verd. Alkali ist er ebenfalls vollkommen beständig.

$d_4^{20} = 1{,}212$; $n_D^{20} = 1{,}45451$; $M_D = 51{,}22$ (ber. 51,60)

0,1652 g Subst.: 0,2524 g CO_2, 0,0887 g H_2O.

$C_8H_{14}O_3Cl_2$	Ber. C 41,91	H 6,16
	Gef. „ 41,67	„ 6,01

[1]) Ber. **64**, 2381 (1931).

Dichloracetyl-glykol-methyläther,
$CHCl_2 . CO . O . CH_2 . CH_2 . OCH_3$

Zu einer Lösung von 22 g Glykol-monomethyläther in 70 ccm Chloroform wird langsam ein Gemisch von 41,25 g Dichloracetylchlorid in 20 ccm Chloroform hinzugetropft. Die lebhafte Salzsäureentwicklung ist nach zweistündigem schwachem Erhitzen beendet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms siedet der Dichloracetyl-glykolmethyläther unter 0,5 mm Druck bei 55—56°; Ausbeute 53,2 g. Nochmals aus einem Ladenburgkolben aus Quarzglas destilliert, geht der Ester unter 0,85 mm konstant bei 58° über. Er stellt ein farbloses Öl von angenehm esterartigem Geruch dar und läßt sich leicht mit Wasser und verdünntem Alkali zu Glykolmonomethyläther und Dichloressigsäure verseifen.

0,2138 g Subst. verbrauchten beim 10 Minuten langen Schütteln mit Wasser unter Neutralisation der abgespaltenen Säure 11,45 ccm n/10-NaOH, ber. 11,43 ccm.

$d_4^{20} = 1{,}309$; $n_D^{26} = 1{,}45157$; $M_D = 38{,}49$ (ber. 38,32)

0,1988 g Subst.: 0,2336 g CO_2, 0,0785 g H_2O. — 0,2039 g Subst.: 0,3149 g AgCl.

$C_5H_8O_3Cl_2$	Ber. C 32,09	H 4,31	Cl 37,93
	Gef. „ 32,05	„ 4,42	„ 38,20

Bei einer zum Vergleich mit dem isomeren cyclischen Methyläther durchgeführten Umesterung mit n-Butylalkohol und Salzsäure wurde erwartungsgemäß Dichloressigsäure-butylester und Glykolmonomethyläther erhalten.

III. Monochloressigsäure-derivate des Äthylenglykols

Mono-monochloracetyl-glykol, $CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.OH$

a) Darstellung aus Äthylenoxyd und Monochloressigsäure. Bei dieser Umsetzung treten die gleichen unliebsamen Nebenreaktionen, welche bei der Darstellung des Dichloracetylglykols bereits besprochen wurden, noch in verstärktem Maße auf.

In 110 g Äthylenoxyd werden nach und nach 47,5 g Monochloressigsäure eingetragen und hierauf das Reaktionsgemisch in einer Druckflasche 6 Tage auf 50° erwärmt. Danach ist keine freie Monochloressigsäure mehr vorhanden. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden 22 g rohes Monochloracetyl-glykol vom Sdp. 105—128° unter 4 mm Druck er-

halten. Durch mehrfache Destillation aus einem Ladenburgkolben aus Quarzglas gewinnt man daraus reines Mono-monochloracetyl-glykol vom $Sdp._{0,95}$ 84°.

$d_4^{20} = 1{,}324$; $n_D^{20} = 1{,}46049$; $M_D = 28{,}68$ (ber. 28,72)

0,1949 g Subst.: 0,2461 g CO_2, 0,0878 g H_2O. — 0,1522 g Subst.: 0,1584 g AgCl.

$C_4H_7O_3Cl$	Ber. C 34,64	H 5,1	Cl 25,62
	Gef. „ 34,44	„ 5,04	„ 25,75

Durch vielfaches Fraktionieren der höhersiedenden Reaktionsprodukte konnten folgende Verbindungen abgetrennt werden:

Di-monochloracetyl-glykol, $CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.O.CO.CH_2Cl$, $Sdp._2$ 142—144°, erstarrt beim Abkühlen und bildet, aus Äther–Petroläther umkrystallisiert, farblose, rhombische, beiderseitig abgeschrägte Säulen vom Schmp. 45—46,5°. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und verseift sich außerordentlich langsam beim Schütteln mit Wasser.

0,2509 g Subst.: 0,3100 g CO_2, 0,0856 g H_2O. — 0,2514 g Subst.: 0,3361 g AgCl.

$C_6H_8O_4Cl_2$	Ber. C 33,49	H 3,72	Cl 33,02
	Gef. „ 33,69	„ 3,82	„ 33,07

Monochloracetyl-diäthylen-glykol, $CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$, $Sdp._{0,2}$ 130—142°, bildet ein zähflüssiges, wasserunlösliches Öl, das beim Schütteln mit Wasser unter Verseifung langsam in Lösung geht. Als Verseifungsprodukt konnte neben Monochloressigsäure Diäthylen-glykol, $CH_2OH.CH_2.O.CH_2.CH_2OH$, als farbloses, süß schmeckendes Öl vom $Sdp._{14}$ 130—150° isoliert werden.

0,2167 g Subst.: 0,3626 g CO_2, 0,1780 g H_2O.

$C_4H_{10}O_3$	Ber. C 45,28	H 9,43
	Gef. „ 45,63	„ 9,19

Monochloracetyl-triäthylen-glykol, $CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$, $Sdp._{0,5}$ 180—195°, gleicht der Verbindung des Diäthylenglykols. Bei der Verseifung wurde Triäthylenglykol, $CH_2OH.CH_2.O.CH_2.CH_2.O.CH_2.CH_2.OH$ als farbloses, zähflüssiges, süß schmeckendes Öl vom $Sdp._{11}$ 165 bis 185° isoliert.

0,2474 g Subst.: 0,4345 g CO_2, 0,2061 g H_2O.

$C_6H_{14}O_4$	Ber. C 48,00	H 9,33
	Gef. „ 47,90	„ 9,32

b) Darstellung aus Glykol und Monochloracetylchlorid. In eine Lösung von 18,2 g Glykol in 50 ccm Dioxan, die auf 87—89° erwärmt ist, läßt man unter ständigem Durchleiten eines lebhaften CO_2-Stromes 33,9 g Monochloracetylchlorid, verdünnt mit 25 ccm Dioxan, innerhalb einer Stunde eintropfen. Hiernach wird noch weiter $1\,^1/_2$ Stunden unter lebhaftem Durchleiten von CO_2 auf 90° erwärmt. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes erhält man 29,75 g rohes Monochloracetyl-glykol vom Sdp.$_1$ 86—100°, aus dem sich leicht durch mehrmalige Rektifikation ein reines Produkt vom Sdp. 84° 0,95 mm) bzw. 86° (1,6 mm) gewinnen läßt.

Der Ester ist geruchlos und mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis. Beim längeren Stehen mit Wasser wird er, wenn auch langsamer als das Tri- und Di-chloracetyl-glykol, zu Chloressigsäure und Glykol verseift.

0,4750 g Subst. verbrauchten nach 20 Stunden 33,92 ccm n/10-NaOH, ber. 34,29 ccm.

$d_4^{20} = 1{,}330$; $n_D^{20} = 1{,}46090$; $M_D = 28{,}57$ (ber. 28,72)

Das Mono-monochloracetyl-glykol disproportioniert sich beim längeren Aufbewahren in Gefäßen aus gewöhnlichem Glas zu Glykol und Di-monochloracetyl-glykol.

Sorgt man bei der Darstellung des Monochloracetyl-glykols nicht durch Durchleiten von CO_2 für eine rasche Entfernung der abgespaltenen Salzsäure, so erhält man neben dem Monochloracetyl-glykol reichliche Mengen von Chloressigsäure-β-chloräthylester, $CH_2Cl.CO.O.CH_2.CH_2.Cl$.

Einwirkung von Diazomethan auf das Mono-monochloracetyl-glykol

Die Reaktion verläuft infolge teilweiser Disproportionierung des Mono-monochloracetyl-glykols zu Glykol und Di-monochloracetyl-glykol ähnlich kompliziert, wie bei der entsprechenden Dichloracetylverbindung.

In 18,5 g Monochloracetyl-glykol werden nach und nach 6 g Diazomethan eingeleitet (ber. 5,88 g). Zuerst wird das Diazomethan rasch verbraucht, später verläuft die Reaktion träger. Das Reaktionsgemisch färbt sich langsam bräunlich. Durch mehrfache Destillation des Reaktionsproduktes wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion 1, Sdp. 121—126,5° (3,9 g) besteht, wie aus der Verseifung beim Schütteln mit Wasser hervorgeht, zu 50% aus Monochloressigsäure-methylester (Sdp. 127°) und zu 50% aus Glykolmonomethyläther (Sdp. 124,5°). Zur Trennung dieser beiden Verbindungen wurde die Fraktion mit überschüssiger Borsäure erhitzt und der Chloressigsäure-methylester abdestilliert; $Sdp._{12}$ 29—32°.

0,1433 g Subst.: 0,1754 g CO_2, 0,0610 g H_2O.

$C_2H_5O_2Cl$	Ber. C 33,19	H 4,61
	Gef. „ 33,38	„ 4,76

0,1357 g Subst. verbrauchten beim Schütteln mit Wasser unter Neutralisation nach 13 Stunden 9,77 ccm n/10-NaOH, ber. 9,94 ccm.

Der entstandene Borsäureester wird mit konz. Kalilauge zerlegt, der Glykolmonomethyläther abgetrennt und durch sein p-Nitrobenzoat charakterisiert, Schmp. 48,5—49,5°.

Fraktion 2, $Sdp._2$ 34—36° (1,4 g), besteht aus einem Gemisch von Monochloressigsäuremethylester und Monochloracetyl-glykol-methyläther, die nicht weiter getrennt werden konnten.

Fraktion 3, $Sdp._{0,2-0,4}$ 54—57° (5,9 g), besteht, wie die Verseifung beim Schütteln mit Wasser zeigt, aus nahezu reinem Monochlor-acetyl-glykol-methyläther, der mit wenig Glykol verunreinigt ist. Durch Erhitzen mit 1 g Borsäure und nochmalige Destillation wurde der Monochloracetyl-glykol-methyläther rein erhalten. Er bildet ein farbloses, esterartig riechendes Öl vom $Sdp._{1,3}$ 60°; Ausbeute 3,8 g.

$d_4^{20} = 1{,}2015$; $n_D^{20} = 1{,}43821$; $M_D = 33{,}35$ (ber. 33,45)

0,1387 g verbrauchten beim Schütteln mit Wasser und Neutralisieren 9,21 ccm n/10-NaOH, ber. 9,09 ccm.

0,1523 g Subst.: 0,2202 g CO_2, 0,0845 g H_2O.

$C_5H_9O_3Cl$	Ber. C 39,34	H 6,13
	Gef. „ 39,43	„ 6,21

Fraktion 4, $Sdp._{0,7}$ 95—120° (7,4 g). Aus dieser Fraktion scheiden sich nach kurzer Zeit 4,1 g Di-monochloracetyl-glykol krystallinisch ab, Schmp. 44,5—45,5°. Der flüssige Anteil (3 g) ist unverändertes Monochloracetyl-glykol.

Monochloracetyl-glykol-methyläther aus Glykolmonomethyläther und Chloracetylchlorid

Zu einer Lösung von 22,8 g Glykolmonomethyläther in 70 ccm Chloroform werden nach und nach 33,9 g Chloracetylchlorid hinzugetropft. Die langsam einsetzende Salzsäureentwicklung wird durch schwaches Erwärmen zu Ende geführt. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms siedet der Monochloracetyl-glykol-methyläther unter 9 mm Druck bei 85—86°, Ausbeute 44,3 g.

IV. Trichloracetyl-derivate von 1,3-Glykolen

Mono-trichloracetyl-trimethylenglykol, $CCl_3 . CO . O . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$

Die Darstellung erfolgte in der beim Monochloracetylglykol angegebenen Weise. Aus 22,8 g Trimethylenglykol und 54,6 g Trichloracetylchlorid wurden 41,3 g Trichloracetyltrimethylen-glykol vom Sdp.$_{1,4}$ 101—102,5° erhalten. Dasselbe bildet ein farbloses, geruchloses, in Wasser schwer lösliches Öl. Beim Schütteln mit Wasser wird es rasch verseift.

0,1706 g Subst. verbrauchten nach 10 Minuten langem Schütteln mit Wasser unter gleichzeitiger Neutralisation 7,54 ccm n/10-NaOH, ber. 7,70 ccm.

$d_4^{20} = 1{,}461$; $n_D^{20} = 1{,}48008$; $M_D = 43{,}08$ (ber. 43,07).

0,2098 g Subst.: 0,2080 g CO_2, 0,0603 g H_2O. — 0,2252 g Subst.: 0,4389 g AgCl.

$C_5H_7O_3Cl_3$	Ber. C 27,10	H 3,18	Cl 48,06
	Gef. „ 27,04	„ 3,22	„ 48,21

Einwirkung von Diazomethan auf das Trichloracetyl-trimethylen-glykol

In 19,6 g Trichloracetyl-trimethylen-glykol werden nach und nach 10 g Diazomethan eingeleitet. Die Reaktion verläuft zuerst energisch, verlangsamt sich aber bald. Dabei färbt sich das Reaktionsgemisch braun. Bei der Destillation des Reaktionsproduktes wurden 4,2 g Chloroform und 12,2 g eines nicht destillierbaren, braunen Öles erhalten.

Die gleichen Produkte entstehen, wie bereits im theoretischen Teil auseinandergesetzt, bei Erhitzen des Trichloracetyl-

trimethylen-glykols mit einigen Tropfen Triäthylamin. 9,5 g des Esters lieferten 4,9 g Chloroform und 4,2 g eines nicht destillierbaren braunen Öls, in dem, wie die Verseifung ergibt, ein hochmolekularer, acyclischer Kohlensäureester des Trimethylenglykols vorliegt.

3,3 g des Öles wurden mit 25 ccm n/2-methylalkoholischer Natronlauge unter Rückfluß gekocht. Dabei geht das Öl vollständig in Lösung. Gleichzeitig scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der als Natriumcarbonat erkannt wurde (1,6 g). Die methylalkoholisch-wäßrige Lösung ergab nach dem Neutralisieren mit Salzsäure und Destillieren 0,82 g Trimethylenglykol vom Sdp. 155—195°. Dasselbe besitzt einen süßen Geschmack, ist mischbar mit Wasser und unlöslich in Äther.

Mono-trichloracetyl-dioxy-tetramethyl-methan,

$$CCl_3 . CO . O . CH_2 . C(CH_3)_2 . CH_2 . OH$$

Aus 31 g Dioxy-tetramethyl-methan und 50 g Trichloracetylchlorid wurden 59 g Trichloracetyl-dioxy-tetramethyl-methan vom Sdp. 133,5—134° (9 mm), bzw. 99° (0,45 mm) erhalten. Der Ester bildet ein farbloses, in Wasser unlösliches Öl von limonenartigem Geruch. Beim Schütteln mit Wasser wird er nur langsam verseift.

$d_4^{20} = 1{,}344$; $n_D^{20} = 1{,}47422$; $M_D = 52{,}22$ (ber. 52,30)

0,1982 g Subst.: 0,2429 g CO_2, 0,0772 g H_2O.

$C_7H_{11}O_3Cl_3$	Ber. C 33,67	H 4,45
	Gef. „ 33,42	„ 4,36

Bei der Einwirkung von Diazomethan auf das Trichloracetyl-dioxytetramethyl-methan ergibt sich ein ähnliches Bild wie beim Trichloracetyl-trimethylen-glykol.

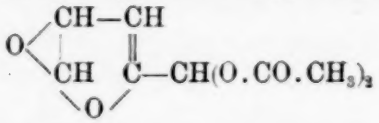
Mitteilung aus dem Organischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin

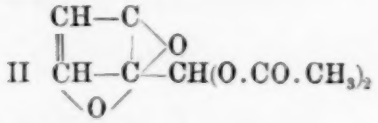
Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Furfurol-diacetat

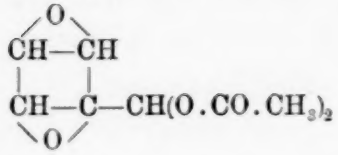
Von **Helmuth Scheibler, Johannes Jeschke** und **Willy Beiser**

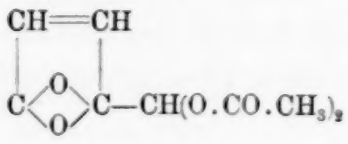
(Eingegangen am 17. Mai 1933)

In früheren Mitteilungen ist die katalytische Hydrierung des Furfurol-diacetats[1]) sowie die Darstellung seiner Brom- und Jod-Substitutionsprodukte[2]) beschrieben worden. Es folgt nun eine Untersuchung der Einwirkung von Benzopersäure, die zur Bildung eines Mono-oxyds des Furfurol-diacetats führte, da nur 1 Mol. Benzopersäure mit dem Furankern in Reaktion tritt. Das krystallisierte und destillierbare Oxyd, das in benzolischer Lösung monomolekular ist, lagert im Gegensatz zu Furfurol-diacetat weder Wasserstoff noch Brom an, ein Verhalten, das gegen Formel I, II und IV und für Formel III, die keine Doppelbindung enthält, spricht:

I 

II 

III 

IV 

[1]) H. Scheibler, F. Sotschek u. H. Friese, Ber. **57**, 1443 (1924); **58**, 1961 (1925).

[2]) H. Scheibler, J. Jeschke u. W. Beiser, Dies. Journ. [2] **136**, 232 (1933). Dieser und der vorliegenden Mitteilung liegt die Dissertation von J. Jeschke (Berlin 1927) zugrunde, die von W. Beiser, Diss. (Berlin 1931) vervollständigt wurde. — Es ist übersehen worden, daß H. Gilman u. G. F. Wright mittlerweile die Darstellung von 5-Brom-furfurol aus Furfurol-diacetat beschrieben haben, Journ. Amer. Chem. Soc. **52**, 1170 (1930).

Aus der Untersuchung der Verseifungsprodukte mit Mineralsäuren ließen sich keine Schlüsse bezüglich der Konstitution ziehen. Es handelte sich um ein Gemisch verschiedener, nicht identifizierbarer Ringaufspaltungsprodukte, das keine Furfurolderivate enthält, wie sich aus dem Ausbleiben einer Färbung mit essigsaurem Anilin ergibt.

Die kürzlich von R. Pummerer und W. Reindel[1]) durch Einwirkung von Benzopersäure auf Isopren und Butadien erhaltenen Oxyde unterscheiden sich von dem von uns hergestellten Oxyd des Furfurol-diacetats dadurch, daß sie noch eine Doppelbindung besitzen, was sich aus ihrem Verhalten gegenüber Chlorjod und katalytisch angeregtem Wasserstoff ergibt.

Furan scheint nach orientierenden Versuchen 2 Mol. Sauerstoff bei der Behandlung mit Benzopersäure anzulagern; eine Mitteilung der Versuchsergebnisse soll später erfolgen.

Beschreibung der Versuche

Die Benzopersäure wurde im wesentlichen nach H. Wieland und F. Bergel dargestellt.[2]) Als Lösungsmittel für Benzoylsuperoxyd benutzten wir ebenso wie Pummerer und Reindel (a. a. O.) nicht Benzol sondern Toluol. Zur schnellen Abtrennung des Alkohol–Toluolgemisches vom Natriumsalz der Benzopersäure erwies sich die Verwendung eines Pukalfilters als zweckmäßig. Die Benzopersäure wurde nicht in fester Form isoliert, sondern nur der Oxydationswert der erhaltenen Lösung in Chloroform jodometrisch ermittelt. Die auf das angewandte 97prozent. Benzoylsuperoxyd berechnete Ausbeute betrug 65—80% an aktivem Sauerstoff. — In der zunächst gemachten Annahme, daß die beiden Doppelbindungen des Furfurol-diacetats je 1 Atom Sauerstoff anlagern würden, ließ man auf 1 Mol. desselben 2,2 Mol. Benzopersäure einwirken.

Zu 100 ccm einer Lösung von Benzopersäure in Chloroform, deren Gehalt zu 3,46 g jodometrisch festgestellt worden war, wurden 2,0 g Furfurol-diacetat gegeben. Da die Reaktion bei Zimmertemperatur sehr langsam verlief, so wurde im Wasserbade auf 40—50° erwärmt. Nach 40 Stunden gab eine Probe der Oxydationslösung mit Kaliumjodidlösung nur noch schwache

[1]) Ber. **66**, 335 (1933).
[2]) Ann. Chem. **446**, 28 (1925).

Jodabscheidung. Das Lösungsmittel wurde nun unter vermindertem Druck abgedampft und die zurückbleibende, allmählich vollständig erstarrende Krystallmasse mehrmals mit siedendem Petroläther ausgezogen. Hierdurch wurde hauptsächlich Benzoesäure in Lösung gebracht, und es blieb ein undeutlich krystallisierendes Produkt zurück, das Fehlingsche Lösung stark reduzierte. Nach dem Lösen in wenig Äther und Ausfällen mit Petroläther trat Krystallisation ein. Zur weiteren Reinigung wurde das noch schwach gelb gefärbte und eine ölige Beimengung enthaltende Produkt in Äther gelöst und mit Tierkohle behandelt. Aus der nunmehr farblosen Lösung schieden sich nach dem Eindunsten in einer Eis–Kochsalz-Kältemischung farblose Nädelchen ab.

0,2048 g Subst.: 0,3762 g CO_2, 0,0893 g H_2O.

$C_9H_{10}O_6$ (214,08) Ber. C 50,45 H 4,71
Gef. „ 50,10 „ 4,84

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch) 0,2813 g Subst. in 17,4 g Benzol: $\Delta = 0{,}36°$.

Mol.-Gew. Ber. 214 Gef. 225

Das Oxyd des Furfurol-diacetats sintert bei 115° und schmilzt bei 118—119°. Es ist im Hochvakuum sublimierbar und destillierbar, Sdp. 120°/2 mm. Beim Erwärmen mit Wasser zersetzt es sich unter Gelbfärbung, Fehlingsche Lösung wird reduziert und mit sodaalkalischer Permanganatlösung tritt sofort Abscheidung von Mangandioxyd ein. Mit essigsaurem Anilin gibt das Oxyd eine intensiv orangerote Färbung, die sich deutlich von der weinroten Färbung des Furfurols mit demselben Reagens unterscheidet.

Bei der Wiederholung der Darstellung kam auf 1 Mol. Furfurol-diacetat nur die zur Bildung des Mono-oxyds ausreichende Menge von Benzopersäure (1,2 Mol.) zur Anwendung. Da die Ausbeute infolge der verlustreichen Trennung von beigemengter Benzoesäure durch Extraktion mit Petroläther sehr gering war, so wurde versucht, die letztere auf andere Weise aus dem Oxydationsgemisch zu entfernen. Durch Überführung in ihren Methylester, was durch 12 stündiges Aufbewahren des Reaktionsgemisches aus 4 g Furfurol-diacetat mit 1 prozent. methylalkoholischer Salzsäure erreicht wurde, ließ sich eine Trennung durch fraktionierte Destillation erreichen. Bei der

Destillation im Hochvakuum ging zunächst Benzoesäure-methylester bei 80°/2 mm über, dann folgte bei 120°/2 mm das Oxyd des Furfurol-diacetats, das krystallinisch erstarrte. Doch betrug die Ausbeute nach dem Umkrystallisieren auch nur 8% d. Th. Wahrscheinlich war die Hauptmenge des Reaktionsproduktes durch die Einwirkung der methylalkoholischen Salzsäure verändert worden, da bei der Destillation 0,85 g eines verharzten Produktes zurückblieben.

Ferner ließ sich die Benzoesäure aus der Lösung des Oxydationsgemisches in Äther oder Chloroform als saures Ammoniumsalz ($C_6H_5.COONH_4$, $C_6H_5.COOH$) ausfällen beim Einleiten der eben ausreichenden Menge von trocknem Ammoniak in die gekühlte Lösung. Beim Destillieren des Rückstandes (aus 5 g Furfurol-diacetat) ging bei 120°/2 mm 1,0 g eines hellgelben Öles über, das krystallinisch erstarrte und beim Umkrystallisieren aus Äther + Petroläther 0,4 g Krystalle vom Schmp. 118° lieferte. Bei der Destillation hinterblieb eine erhebliche Menge eines verharzten Rückstandes.

Bei längerer Einwirkung von gasförmigem Ammoniak oder einer Lösung von Ammoniak in Methanol erfolgte Abspaltung von Acetamid unter gleichzeitiger Bildung verharzter Produkte.

Zur hydrolytischen Spaltung des aus 2,5 g Furfurol-diacetat erhaltenen, vom Lösungsmittel durch Verdampfen unter vermindertem Druck befreiten Oxydationsgemisches wurde mit 25 ccm n/10-Schwefelsäure einige Stunden auf der Maschine geschüttelt. Durch mehrfache Extraktion mit Petroläther ließ sich die Benzoesäure entfernen. Der Extrakt war sowohl frei vom Oxyd des Furfurol-diacetats, als auch von Furfurol selbst, da er mit essigsaurem Anilin weder eine orangerote, noch eine weinrote Färbung gab. Nach quantitativer Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumhydroxyd wurde beim Eindampfen des wäßrigen Filtrats 0,9 g eines dunkel gefärbten Sirups erhalten, der Fehlingsche Lösung stark reduzierte. Er zeigte keine Neigung zur Krystallisation. Mit Aldehydreagentien wie Phenylhydrazin, p-Nitrophenylhydrazin und Benzyl-phenylhydrazin trat sofort Umsetzung ein, doch krystallisierten die Reaktionsprodukte nicht. Es gelang auch nicht, das Aldehydgruppen enthaltende Reaktionsprodukt durch Oxydation mit Brom in eine krystallisierte Säure überzuführen. Hierzu wurde

in konz. wäßriger Lösung unter zeitweiliger Erwärmung bis 50° mit überschüssigem Brom behandelt, bis die Reaktion nach 60 Stunden mit Fehlingscher Lösung negativ war. Beim Eindampfen unter vermindertem Druck hinterblieb ein dunkel gefärbter Sirup, aus dem sich eine geringe Menge von Krystallen allmählich abschied. Das aus diesem sauren Produkt erhaltene Kalksalz und Kupfersalz waren in Wasser leicht löslich und krystallisierten nicht. In alkoholischer Lösung wurde mit Bleiacetat eine weiße Fällung erhalten.

Zur Hydrierung des Oxyds des Furfurol-diacetats wurde genau so verfahren, wie beim Furfurol-diacetat selbst (a. a. O.), das sich ohne Schwierigkeit in die Tetrahydroverbindung hatte überführen lassen.

0,5 g krystallisiertes Oxyd wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, 0,2 g Platinmohr[1]) zugegeben und 2 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Auch nach zweimaliger Aktivierung des Katalysators mit Sauerstoff (Luft) erfolgte keine Wasserstoffaufnahme. — Dann wurde vom Platinmohr abfiltriert und das Filtrat mit 2 g palladinierter Tierkohle[2]) (5 prozent. mit 0,1 g Palladium) versetzt. Es erfolgte aber ebensowenig beim Schütteln mit diesem Katalysator in der Wasserstoffatmosphäre eine Gasaufnahme. — Auch bei Verwendung von Äther als Lösungsmittel ließ sich mit palladinierter Tierkohle keine Hydrierung erzielen. Der Äther war durch Waschen mit Natronlauge, dann mit sodaalkalischer Permanganatlösung gereinigt und über Natriumdraht getrocknet worden. — Wie durch besondere Versuche festgestellt wurde, gaben die angewandten Katalysatoren glatte Wasserstoffanlagerung beim Furfurol-diacetat.

Zur Bromierung wurde das Oxyd des Furfurol-diacetats, in Chloroform gelöst, mit Brom versetzt. Auch beim längeren Stehen im Sonnenlicht trat keine Entfärbung ein. Nach dem Verdunsten des Chloroforms schieden sich Krystalle ab, die aus dem unveränderten Ausgangsmaterial bestanden.

---

[1]) Darstellung nach R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Ber. **54**, 121 u. 123 (1921).

[2]) Darstellung nach C. Mannich u. E. Thiele, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **26**, 37 (1916).

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

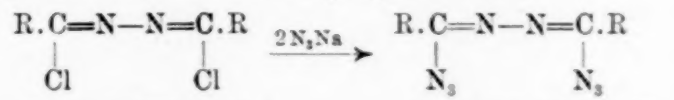
Über die Umsetzung von Diacidylhydrazidchloriden mit Stickstoffnatrium

Von **R. Stollé**

Nach Versuchen von **O. Kramer**[1]), **E. Schick**[2]) und **H. Erbe**[3])

(Eingegangen am 6. Mai 1933)

In Verfolg der Untersuchungen von R. Stollé und A. Netz[4]) über die Umsetzung von Dibenzhydrazidchlorid mit Natriumazid wurde die Reaktion bei weiteren Acidylhydrazidchloriden untersucht. Es wurden Diacidylhydrazidazide



I R = p.CH_3.C_6H_4	V R = p.CH_3.C_6H_4
II R = o.Cl.C_6H_4	VI R = p.NO_2.C_6H_4
III R = p.NO_2.C_6H_4	VII R = m.NO_2.C_6H_4
IV R = m.NO_2.C_6H_4	

und besonders bei Anwendung eines größeren Überschusses von Natriumazid, in dem schon beschriebenen Reaktionsverlauf, jeweils das Natriumsalz einer Säure gewonnen. (Vgl. Formel VIII bis XIa.)

Die Spaltung der aus Di-o-chlorbenzhydrazid-chlorid und Natriumazid gewonnenen Säure $C_{14}H_9N_9Cl_2$ mit Salzsäure, in Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol und o-Chloranilin deutet viel-

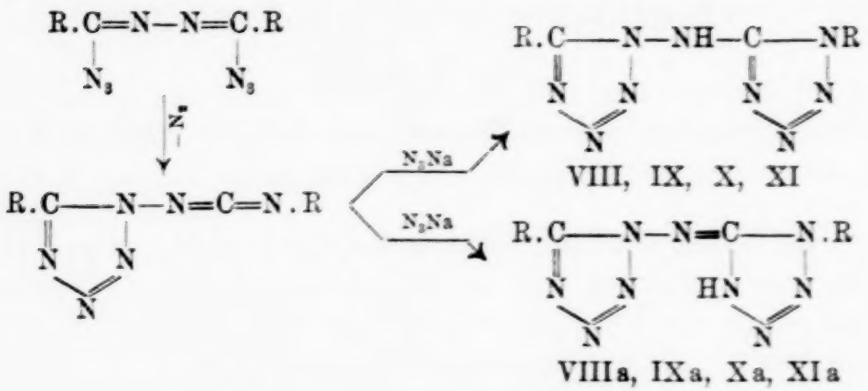
[1]) O. Kramer, Über die Umsetzung von p-Tolylal-p-tolylhydrazidchlorid und Di-p-tolylhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1923.

[2]) E. Schick, Über die Umsetzung von o-Chlorbenzal-o-chlorbenzhydrazidchlorid und Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid mit Natriumazid, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1925.

[3]) H. Erbe, Über die Umsetzung von Nitrobenzhydrazidchloriden mit Natriumazid, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1924.

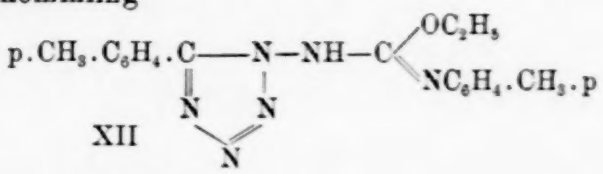
[4]) B. **55**, 1297 (1922).

leicht auf eine der Formel (IXa) entsprechende Zusammensetzung hin, ohne aber eine eindeutige Entscheidung, zumal wegen der Möglichkeit der Wanderung des Wasserstoffs, zuzulassen. Die Säure $C_{14}H_{11}N_9$[1]) liefert bei der Spaltung mit Salzsäure im Bombenrohr bei 130° neben Phenyl-5-tetrazol (wohl aus zunächst gebildetem Phenyl-5-amino-1-tetrazol entstanden) Anilin.



VIII oder	VIIIa	R = p.CH_3.C_6H_4
IX oder	IXa	R = o.Cl.C_6H_4
X oder	Xa	R = p.NO_2.C_6H_4
XI oder	XIa	R = m.NO_2.C_6H_4

Wie aus Dibenzhydrazidazid[1]) wurde beim Erhitzen von Di-p-toluylhydrazidazid mit Äthylalkohol der entsprechende Isoharnstoffabkömmling



XII

gewonnen.

Di-p-toluyl-hydrazidchlorid (I)

Die Lösung von 25 g p-Toluylaldazin in 500 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 35—40° etwa 50 Stunden mit Chlorgas behandelt, bis beim Erkalten keine Abscheidung mehr eintrat. Die beim Eindunsten verbleibende Masse stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, schwach grünlichglänzende Nädelchen vom Schmp. 138° dar.

[1]) Ber. 55, 1302 (1922).

0,1696 g Subst.: 14,58 ccm N (28°, 753 mm). — 0,1294 g Subst.: 0,1213 g AgCl.

$C_{16}H_{14}N_2Cl_2$	Ber. N 9,18	Cl 23,24
	Gef. „ 9,47	„ 23,19

Nicht in Wasser, leicht in Äther, Methanol, Äthylalkohol und Aceton löslich. Reines Di-p-toluyl-hydrazidchlorid ist, aus alkoholischer Lösung mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, gegen verdünnte Natronlauge bei Wasserbadtemperatur recht beständig.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen, die allerdings längere Zeit an der Luft gestanden hatten, konnte in geringen Mengen Hydrazindichlorhydrat, Di-p-tolyl-3,6-tetrazin-1,2,4,5 [1]) (aus Benzol schön violett gefärbte Nädelchen vom Schmp. 238° [2]) und p-Tolunitril herausgearbeitet werden.

Di-p-toluyl-hydrazid-azid (V)

Die Aufschlämmung von 20 g Di-p-toluyl-hydrazidchlorid in 300 ccm 5 prozent. Alkohol wurde etwa 10 Stunden mit 15 g Natriumazid bei Siedetemperatur verrührt. Die anfangs farblose Flüssigkeit färbte sich nach und nach rötlich, während sich Di-p-toluyl-hydrazid-azid als intensiv gelb gefärbter Körper abschied, der mit heißem Alkohol und Wasser gewaschen wurde. Aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Blättchen, die sich bei 145° unter Braunfärbung zersetzen. Ausbeute etwa 40%.

0,0775 g Subst.: 24,0 ccm N (25°, 750 mm).

$C_{16}H_{14}N_8$	Ber. N 35,21	Gef. N 33,90 [3])

Nicht in Wasser, schwer in Äther und Alkohol, leicht in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff löslich. Die bei der Darstellung des Diazids erhaltenen alkoholischen Mutterlaugen enthielten die nachstehend beschriebene Säure $C_{16}H_{15}N_9$, die quantitativ bei längerem Kochen von Di-p-toluyl-hydrazidchlorid mit überschüssigem Natriumazid in Alkohol entsteht. Di-p-toluyl-hydrazidazid zersetzt sich sowohl trocken wie in alkoholischer Aufschlämmung im Sonnenlicht unter lebhafter Stickstoffentwicklung und Bildung von p-Tolunitril.

---

[1]) Ann. Chem. **298**, 17 (1897); Ber. **27**, 3272 (1894).

[2]) Verpuffte bei der Analyse sehr leicht, so daß ein 1,2 m langes Verbrennungsrohr benutzt wurde.

Bei der Verkochung von Di-p-toluyl-hydrazidazid in Benzol im Kohlensäurestrom wurde aus 1 Mol. desselben etwa 1,5 Mol. Stickstoff entwickelt. Die beim Eindunsten der benzolischen Lösung gewonnenen schön gelb gefärbten Krystalle, die unscharf bei 117° schmolzen, lieferten beim Auskochen mit Alkohol feine Nädelchen von Amino-1-p-tolyl-5-tetrazol-1,2,3,4, und als Rückstand einen schön gelb gefärbten Körper, der nicht ganz scharf bei 123° schmolz. Eine eingehende Untersuchung steht noch aus.

Säure $C_{16}H_{15}N_9$ (VIII) bzw. (VIIIa)

p-Tolyl-1′-tetrazolylamino-5′)-1-p-tolyl-5-tetrazol (VIII) oder p-Tolyl-1′-(p-tolyl-5′-iminotetrazolyl-1′)-5-tetrazoldihydrid-4,5 (VIIIa)

18 g (60 MM) Di-p-toluylhydrazidchlorid wurden mit 15,6 g 240 MM) Natriumazid in Alkohol etwa 20 Stunden bei Siedehitze verrührt. Der beim Eindampfen des alkoholischen Filtrats verbliebene Rückstand wurde mit Wasser und Äther zur Entfernung eines Nebenproduktes geschüttelt. Die wäßrige Schicht schied beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure einen dicken weißen Niederschlag aus, der aus Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen darstellt, die bei 184° unter Braunfärbung und lebhafter Zersetzung schmelzen.

3,350 mg Subst.: 1,086 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{16}H_{15}N_9$ Ber. N 37,84 Gef. N 38,12

0,3176 g Subst. verbrauchten 9,53 ccm n/10-NaOH; ber. 9,48.

Wenig in Äther, mäßig in Alkohol und Benzol, leicht in Soda löslich. Die alkoholische Lösung gibt auf Zusatz alkoholischer Silbernitratlösung einen in Ammoniak löslichen Niederschlag.

Die ätherische Schicht hinterließ beim Eindunsten einen roten, schmierigen Niederschlag, aus dem ein mäßig in Äther, leicht in Alkohol lösliches Krystallpulver vom Schmp. 170° herausgearbeitet werden konnte. Eine nähere Untersuchung steht noch aus.

Bei längerem Kochen der Säure mit starker Salzsäure trat nur eine sehr geringe Zersetzung ein. Es wurde ein ober-

halb 340° schmelzender gelb gefärbter Körper und p-Toluidin als Oxalat herausgearbeitet.

Die Säure $C_{16}H_{15}N_9$ wurde andererseits, wie schon erwähnt, aus den Mutterlaugen bei der Darstellung des Di-p-toluylhydrazidazids gewonnen.

Das Natriumsalz der Säure $C_{16}H_{15}N_9$ wurde nach Befeuchten mit Alkohol durch Neutralisation mit Normalnatronlauge (Phenolphthalein als Indicator) auf dem Wasserbad dargestellt. Die Lösung schied beim Erkalten einen gelben Körper ab, der durch Umkrystallisation aus Wasser rein gewonnen wurde und unter Gasentwicklung bei 195° schmilzt. Gut stimmende Natriumwerte konnten nicht erhalten werden, da es nicht gelang, den organischen Rest zu zerstören, ohne daß Verpuffung eintrat. Das Natriumsalz ist schwer in der Kälte, mäßig in der Hitze in Wasser, leicht in Alkohol löslich und wird schon von Kohlensäure in wäßriger Lösung zerlegt.

Setzt man das Natriumsalz mit der berechneten Menge Silbernitrat in heißer wäßriger Lösung um, so entsteht das Silbersalz, das nicht in Wasser und Alkohol, leicht in verdünntem Ammoniak löslich ist. Beim Erhitzen auf dem Spatel oder im Porzellantiegel tritt lebhafte Verpuffung ein.

Methylester der Säure $C_{16}H_{15}N_9$ (VIII) oder (VIIIa)

1. Die Lösung von 3,5 g (10 MM) des Natriumsalzes $C_{16}H_{15}N_9Na$ in 200 ccm Wasser wurde nach Zusatz einiger Kubikzentimeter 2 n-Natronlauge und 3 g (20 MM) Dimethylsulfat einige Zeit geschüttelt. Die abgeschiedenen Flöckchen stellten, aus Methanol umkrystallisiert, rhombische Täfelchen dar, die bei 163° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,895 mg Subst.: 8,340 mg CO_2, 1,640 mg H_2O. — 3,260 mg Subst.: 1,000 ccm N (15°, 754 mm).

$C_{17}H_{17}N_9$	Ber. C 58,75	H 4,93	N 36,31
	Gef. „ 58,41	„ 4,71	„ 36,08

Nicht in Wasser und Alkalien, wenig in Methanol und Äthylalkohol löslich.

2. Etwa 5 g des Silbersalzes $C_{16}H_{14}N_9Ag$ wurden mit 7,5 g Jodmethyl in 50 ccm trocknem Äther auf 60° im Autoklaven etwa 5 Stunden erhitzt. Der ungelöste Anteil wurde mehrmals mit Methanol ausgekocht. Die beim Einengen des Filtrats

gewonnenen feinen Kryställchen erwiesen sich durch Eigenschaften und Schmelzpunkt, auch dem einer Mischprobe, mit dem durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Dimethylsulfat erhaltenen Produkt als übereinstimmend (Schmp. 163°). Ausbeute etwa 2 g.

In einem Fall wurde aus dem Silbersalz bei Einwirkung von Jodmethyl ein Körper vom Schmp. 146° herausgearbeitet, der vielleicht den isomeren Ester darstellt.

[(p-Tolylimino-äthoxy)-methyl]-amino-1-p-tolyl-5-tetrazol (XII)

5 g Di-p-toluylhydrazidazid wurden in 150 ccm absolutem Alkohol 12 Stunden unter Rühren erhitzt, wobei nur ein kleiner Teil des Diazids verändert wurde und in Lösung ging. Die aus dem eingeengten Filtrat gewonnene Ausscheidung stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, flache Nädelchen vom Schmp. 143° dar. Ausbeute etwa 15%.

3,496 mg Subst.: 0,753 ccm N (13°, 746 mm).

$C_{18}H_{20}ON_6$ Ber. N 25,0 Gef. N 25,23

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in Alkohol löslich.

Der Isoharnstoffabkömmling, aus Alkohol mit Wasser in feiner Verteilung ausgefällt, löst sich nicht auf Zusatz von Soda, wohl aber von Natronlauge. Wurde Di-p-toluylhydrazidazid etwa 30 Stunden mit Methanol im Autoklaven erhitzt, so konnten aus dem Filtrat farblose Krystalle vom Schmp. 137° herausgearbeitet werden, die wohl [(p-Tolyl-imino-methoxy)-methyl]-amino-1-p-tolyl-5-tetrazol darstellen.

Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid (II)

Die Lösung von 30 g o-Chlorbenzalazin in 750 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit nach Zusatz von etwas Jod mit einem reichlichen Überschuß von Chlor (aus 70 g Kaliumpermanganat und 300 ccm konz. Salzsäure) bei 50° behandelt. Der beim Eindunsten im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit wenig Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Rautenförmige Krystalle vom Schmp. 106°.

0,3415 g Subst.: 25,2 ccm N (23°, 752 mm). — 0,1879 g Subst.: 0,3125 g AgCl.

$C_{14}H_8N_2Cl_4$	Ber. N 8,09	Cl 41,01
	Gef. „ 8,19	„ 41,14

Leicht in der Hitze in Äther, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff löslich; beständig auch bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad gegen 2 n-Salzsäure.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung erst beim Kochen einen Chlorsilberniederschlag.

o-Chlor-benzalazin liefert beim Behandeln mit Chlor bei 50° ohne Zusatz eines Katalysators nur wenig Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid, bei Siedehitze o-Chlorbenzonitril vom Schmelzpunkt 43°.

Säure $C_{14}H_9N_6Cl_2$

(o-Chlorphenyl-1′-tetrazolyl-amino-5′)-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (IX) oder o-Chlorphenyl-1-(o-Chlorphenyl-5′-imino-tetrazolyl-1′)-5-tetrazoldihydrid-4,5 (IXa)

Die Lösung von 17,3 g (50 MM) Di-o-chlorbenzhydrazidchlorid in 500 ccm 95prozent. Alkohol wurde mit 19,5 g (300 MM) Natriumazid 30 Stunden lang unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei sich die anfangs farblose Flüssigkeit nach und nach bräunlich färbte. Der beim Eindunsten des Filtrats im Vakuum verbleibende Rückstand wurde mit Wasser und Äther aufgenommen. Der aus der wäßrigen Lösung auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure ausfallende voluminöse Niederschlag stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, Nädelchen dar, die bei 166° unter Zersetzung und Braunfärbung schmelzen. Beim Erhitzen oder auf dem Spatel tritt Verpuffung ein. Ausbeute etwa 85%.

0,1225 g Subst.: 36,4 ccm N (13°, 739 mm).

$C_{14}H_9N_9Cl_2$	Ber. N 33,67	Gef. N 33,97

0,1703 g Subst. verbrauchten 4,45 ccm n/10-NaOH (ber. 4,55).

Die Säure ist in kohlensauren und essigsauren Alkalien, wenig in Äther, leicht in der Hitze in Alkohol, Benzol, Toluol und Eisessig löslich.

Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung einen in Ammoniak löslichen Niederschlag des Silbersalzes.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Säure $C_{14}H_9N_9Cl_2$ wurden beim Behandeln der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes mit Äther gelöst in geringer Menge ein nach mehrfachem Umkrystallisieren bei 222° schmelzender, rotgelber und in etwas größerer Menge aufgeschlämmt ein bei 202° schmelzender Körper, der aus Alkohol in Blättchen krystallisiert, gewonnen. Die Konstitution konnte zunächst nicht festgestellt werden.

Wurden 5 g der Säure mit wenig Alkohol angefeuchtet, mit 250 ccm Salzsäure 150 Stunden am Rückflußkühler gekocht, so wurden als Spaltungsstücke Amino-1-o-chlorphenyl-5-tetrazol (etwa 2 g) und o-Chloranilin (als Benzoylderivat gekennzeichnet) gefaßt.

Methylester der Säure $C_{14}H_9N_9Cl_2$ (IX) bzw. (IXa)

Die Lösung von 7,5 g (20 MM) der Säure in etwas überschüssiger Natronlauge wurde mit 2,5 g (20 MM) Dimethylsulfat gut durchgeschüttelt. Die sich zunächst an den Wandungen des Gefäßes absetzende, schmierige, nach einiger Zeit fest werdende Ausscheidung wurde mehrmals mit Methanol ausgezogen. Die aus diesen Auszügen erhaltenen Krystallisationen zeigten alle den gleichen Schmelzpunkt. Lange, dünne Blättchen, die bei 175° unter Gasentwicklung schmelzen. Ausbeute fast quantitativ.

0,1431 g Subst.: 0,2422 g CO_2, 0,0434 g H_2O. — 0,0638 g Subst.: 18,2 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{15}H_{11}N_9Cl_2$	Ber.	C 46,39	H 2,84	N 32,47
	Gef.	„ 46,17	„ 3,39	„ 31,60

Nicht in Wasser und Alkalien, kaum in Äther, mäßig in heißem Methanol und Äthylalkohol löslich. Die alkoholische Lösung verändert sich auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung nicht.

Der gleiche Ester wurde durch Umsetzung des Silbersalzes (durch Fällen einer alkoholischen Lösung der Säure mit alkohol. Silbernitratlösung gewonnen; löslich in Ammoniak, nicht in verd. Salpetersäure) erhalten; 5 g des Silbersalzes wurden mit 12 g Jodmethyl versetzt, wobei dieses unter Abscheidung von Jodsilber ins Sieden geriet. Das Gemisch wurde nach Zugabe von 25 ccm Methanol noch etwa 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Der nach dem Abgießen der bräun-

lichen Lösung verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit Methanol ausgekocht. Es schieden sich Krystalle ab, die, nochmals umkrystallisiert, den Schmp. 175° zeigten und in allen Eigenschaften mit dem durch Umsetzung des Natriumsalzes der Säure mit Dimethylsulfat gewonnenen Produkte übereinstimmten.

Äthylester der Säure $C_{14}H_9N_9Cl_2$ (IX) oder (IXa)

5 g des Silbersalzes $C_{14}H_8N_9Ag$ wurden mit 20 g Jodäthyl in einer Reibschale verrieben. Das gelb gefärbte Gemisch wurde nach Zugabe von 25 ccm Athylalkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Das heiße Filtrat schied beim Erkalten Krystalle vom Schmp. 122° ab. Weitere Mengen wurden durch Ausziehen des Rückstandes und Einengen der Mutterlaugen erhalten. Ausbeute mäßig.

3,426 mg Subst.: 0,885 ccm N (14°, 767 mm).

$C_{16}H_{13}N_9Cl_2$ Ber. N 31,01 Gef. N 31,34

Nicht in Wasser und Alkalien, mäßig in Äther, leicht in heißem Alkohol löslich.

Di-p-nitrobenzhydrazidazid (VI)

15 g Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid[1]) und 7 g Natriumazid wurden in 400 ccm Aceton einige Stunden bei Siedehitze verrührt. Der ungelöste Anteil wurde mit Aceton und warmem Wasser behandelt, dann aus Chloroform umkrystallisiert. Rotgelbe Nadeln, die bei 161° verpuffen.

0,0825 g Subst.: 28,0 ccm N (26°, 746 mm).

$C_{14}H_8O_4N_{10}$ Ber. N 36,87 Gef. N 36,76

Nicht in Wasser, sehr schwer, auch in der Hitze, in Äther und Alkohol, schwer in Aceton und Essigester, leicht in Benzol und Chloroform löslich. Zersetzt sich unter der Einwirkung des grellen Sonnenlichts sowohl in trocknem Zustand als in Lösung quantitativ unter Gasentwicklung und Bildung von p-Nitrobenzonitril.

Aus dem beim Eindunsten des acetonischen Filtrats verbleibenden Rückstand wurde nach dem Ansäuern mit ver-

[1]) Dies. Journ. [2] **74**, 21 (1906).

dünnter Schwefelsäure die nachstehend beschriebene Säure $C_{14}H_9O_4N_{11}$ herausgearbeitet. Bei der Einwirkung von Natriumazid auf Di-p-nitrobenzhydrazidchlorid in Alkohol konnte in einem Falle neben Di-p-nitrobenzhydrazidazid eine geringe Menge eines in Äther, Alkohol und Chloroform fast unlöslichen Körpers, der bei 149° sehr lebhaft verpufft, herausgearbeitet werden; vielleicht stellt er das p-Nitrobenzenylazid des Amino-1-p-nitro-phenyl-5-tetrazols dar.

2,644 mg Subst.: 0,830 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{14}H_8O_4N_{10}$ Ber. N 36,84 Gef. N 36,55

Säure $C_{14}H_9O_4N_{11}$ (X) oder (Xa) (p-Nitrophenyl-5-tetrazolamino-1)-5-p-nitrophenyl-1-tetrazol (X) oder p-Nitrophenyl-1′-(p-Nitrophenyl-5′-iminotetrazolyl-1′)-5-tetrazoldihydrid-4,5 (Xa)

20 g Di-p-nitrobenzhydrazidazid wurden mit 7 g Natriumazid in 350 ccm Amylalkohol 4 Stunden unter lebhaftem Rühren zum Sieden erhitzt. Der ungelöste Anteil wurde mit Äther und wenig Wasser gewaschen, dann mit siedendem Wasser aufgenommen. Das Filtrat schied beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure einen weißen Niederschlag ab, der aus Eisessig umkrystallisiert gelbstichige, ganz feine Nadeln darstellt; diese schmelzen bei 202° unter lebhafter Zersetzung und Braunfärbung.

0,0379 g Subst.: 30,0 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{14}H_9O_4N_{11}$ Ber. N 38,98 Gef. N 38,59

Kaum in Äther, schwer in heißem Alkohol, mäßig in der Hitze in Xylol und Eisessig löslich. Geht beim Erwärmen mit Ammoniak, Soda und Alkalien mit gelbroter Farbe in Lösung. Das durch Neutralisation mit Natronlauge in der Wärme gewonnene Natriumsalz, das beim Erkalten der gelbroten Lösung zu einer Gallerte erstarrte, stellte getrocknet ein rötliches amorphes Pulver dar, das kaum in kaltem, mäßig in heißem Wasser löslich ist. Die Lösung reagiert neutral und gibt mit Quecksilberchlorid-, Silbernitrat- und Kupfersulfatlösungen weiße bzw. schmutziggrüne Niederschläge.

Die Säure entsteht andererseits bei längerem Verrühren von Di-p-nitrobenzhydrazidazid in Aceton oder Alkohol bei Siedehitze mit einem größeren Überschuß von Natriumazid.

Di-m-nitrobenz-hydrazidchlorid (IV)

Ein inniges Gemisch von 10 g Di-m-nitrobenzhydrazid mit 30 g Phosphorpentachlorid wurde auf etwa 270° bis zum Schmelzen erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Äther überschichtet und mit viel Eis behandelt. Der mit Wasser gewaschene, ungelöst bleibende Rückstand stellte, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Aceton, kanariengelbe verfilzte Nädelchen vom Schmp. 193° dar.

0,0872 g Subst.: 29,6 ccm N (27°, 746 mm).

$C_{14}H_8O_4N_{10}$ Ber. N 36,87 Gef. N 36,65

Nicht in Wasser, schwer, auch in der Hitze, in Äther und Alkohol, leicht in heißem Aceton und Essigester löslich. Das Chlorid ist auch in der Hitze gegen alkoholische Silbernitratlösung recht beständig.

Ein aus der ätherischen Schicht und den acetonischen Mutterlaugen gewonnenes Nebenprodukt, aus heißem Eisessig Nädelchen vom Schmp. 226°, stellt wohl Di-m-nitrophenylfurodiazol dar. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag.

Di-m-nitrobenzhydrazidazid (VII)

15 g Di-m-nitrobenzhydrazidchlorid wurden mit 8 g Natriumazid in 250 ccm siedendem Alkohol etwa 3 Stunden verrührt. Der nach und nach breiig werdende Kolbeninhalt wurde heiß abgesaugt, mit Alkohol und Wasser gewaschen. Der Filterrückstand wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Feine kanariengelbe Nädelchen, die bei 156° unter Braunfärbung leicht verpuffen.

0,0372 g Subst.: 29,6 ccm N (27°, 746 mm).

$C_{14}H_8O_4N_{10}$ Ber. N 37,87 Gef. N 36,65

Schwer auch in der Hitze in Äther und Alkohol, mäßig in Chloroform löslich. Eine Aufschlämmung von Di-m-nitrobenzhydrazidazid in Alkohol dem Sonnenlicht ausgesetzt, ging schon im Verlauf einer halben Stunde unter Stickstoffentwicklung, Entfärbung und Bildung von m-Nitrobenzonitril in Lösung. Letzteres wurde beim Einengen erhalten (Schmp. 116°) und als solches durch Überführung in m-Nitrobenzoesäure gekennzeichnet.

Das bei der Darstellung des Dihydrazidazids gewonnene alkoholische Filtrat schied zunächst weitere Mengen desselben, dann das Natriumsalz der Säure $C_{14}H_9O_4N_{11}$ ab.

Säure $C_{14}H_9O_4N_{11}$ (XI) oder (XIa)

m′-Nitrophenyl-5-tetrazolamino-1)-5-m-nitrophenyl-1-tetrazol (XI) oder m-Nitrophenyl-1′-(m-Nitrophenyl-5′-iminotetrazolyl-1′-)-5-tetrazoldihydrid-4,5 (XIa)

10 g Di-m-nitrobenzhydrazidazid wurden mit 5 g Natriumazid in siedendem Amylalkohol 4 Stunden verrührt. Das heiße Filtrat schied beim Erkalten einen gelbstichigen Körper ab, der abgesaugt, mit Äther gewaschen und in heißem Wasser gelöst wurde. Der auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ausfallende Niederschlag stellte, aus Eisessig umkrystallisiert, derbe Kryställchen dar, die bei 204° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

0,0856 g Subst.: 30,4 ccm N (26°, 748 mm).

$C_{14}H_9O_4N_{11}$ Ber. N 38,99 Gef. N 38,57

Schwer in heißem Wasser und Äther, leichter in der Hitze in Alkohol und ziemlich gut in Eisessig löslich.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über β-Phenyl-äthylamine

III. Mitteilung:

Neue Darstellung von Mescalin

Von **K. H. Slotta** und **G. Szyszka**

(Eingegangen am 11. Mai 1933)

Mit einer Figur

Als im letzten Jahre an der hiesigen Psychiatrischen Klinik die merkwürdigen Veränderungen näher untersucht wurden, die das Kakteenalkaloid Mescalin am Menschen hervorruft, ergaben sich eine solche Fülle interessanter Fragen für den Kliniker wie für den physiologischen Chemiker, daß es wünschenswert erschien, für die Synthese des Mescalins einen noch bequemeren Weg auszuarbeiten, als ihn der eine von uns früher angab[1]) und wie er in der Formelfolge von 1 über 4, 5, 8 zu 14 aufgezeichnet ist. Zwar sind in der Zwischenzeit in der gleichen Richtung Versuche von verschiedenen Seiten unternommen worden, ohne daß einer der vorgeschlagenen Wege ganz befriedigen konnte. So wurden Verfahren patentiert, wonach das Amid (8) aus dem Trimethoxy-benzoyl-essigsäure-äthylester (9) hergestellt[2]) oder der Syringaalkohol (17) über das Trimethoxy-benzyl-cyanid (20) in Mescalin (14) verwandelt wird.[3]) Interessant war auch der Vorschlag, den Trimethoxybenzaldehyd (4) ins Trimethoxy-acetyl-mandelsäurenitril (11) oder ins Dibenzoyl-oxy-mescalin (15) zu verwandeln, aus denen man Mescalin (14) herstellen kann.[4])

[1a]) K. H. Slotta u. H. Heller, Ber. **63**, 3029 (1930);
[b]) K. H. Slotta, dies. Journ. [2] **133**, 129 (1932).
[2]) D.R.P. 545853 (1932); Chem. Zentralbl. **1932**, I, 2867.
[3]) D.R.P. 526172 (1931); Chem. Zentralbl. **1931**, II, 1924.
[4]) K. Kindler u. W. Peschke, Arch. Pharmaz. u. Ber. dtsch. Pharmazeut. Ges. **1932**, S. 410.

Wir gingen auf die erste Mescalinsynthese[5]) aus dem leicht herstellbaren 3,4,5-Trimethoxy-ω-nitro-styrol(12) zurück. Früher wurde diese Verbindung mit Natrium-amalgam über eine Zwischenstufe (13) zu Mescalin reduziert, wobei man aber keine gleichmäßigen und befriedigenden Ausbeuten erhält.[1]) Auch mit einem besonders hergestellten alkohol-kolloid-löslichen Platinkatalysator läßt sich dieses ω-Nitrol-styrol nur in höchstens 25 prozent. Ausbeute zu Mescalin reduzieren.[6])

Wir reduzierten das Nitro-styrol elektrolytisch in einer Lösung von Eisessig, Alkohol und konz. Salzsäure, also ähnlich, wie schon Homopiperonylamin[7]), Furyl-2-äthylamin[8]), Homoveratrylamin[9]), p-Methoxy-phenyl-äthylamin[10]) und 2,4,5-Trimethoxy-phenyl-äthylamin[10]) gewonnen worden sind.

Die elektrolytische Reduktion der entsprechenden Nitrostyrole läßt sich in allen diesen Fällen mit sehr guten Ausbeuten durchführen, wenn die Bedingungen richtig gewählt sind. Daß man die kostbaren Phenyl-äthylamine noch nicht ausschließlich auf diesem bei weitem einfachsten Wege herstellt, liegt nur daran, daß die Ausbeute in höherem Maße als bei anderen Reaktionen durch die technische Ausführung des Versuches beeinflußt werden. Wenn in einer soeben erschienenen Arbeit[11]) gesagt wird, daß die Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion des 3,4-Dimethoxy-ω-nitro-styrols zu Homoveratrylamin nicht entfernt die theoretische erreicht hätte, sondern als hauptsächlichstes Nebenprodukt eine bedeutend schwächere, höher siedende Base entstanden wäre, oder wenn die Ausbeuten an p-Methoxy- oder [2,4,5-Trimeth-

---

[5]) E. Späth, Monatsh. Chem. **40**, 129 (1919).

[6]) A. Skita u. F. Keil, Ber. **65**, 424 (1932).

[7]) D.R.P. 254860 u. 254861 (1912); Frdl. **11**, 1006; Chem. Zentralbl. **1913**, I, 353; Y. Tanaka u. T. Midzuno, Journ. pharmac. Soc. London **49**, 47 (1928); Chem. Zentralbl. **1929**, I, 2978.

[8]) R. Takamoto, Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, 22 (1927); Chem. Zentralbl. **1928**, I, 2399.

[9]) T. Kondo, Journ. pharmac. Soc. Japan **48**, 56 (1927); Chem. Zentralbl. **1928**, II, 55.

[10]) M. P. J. M. Jansen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **50**, 291 (1931); Chem. Zentralbl. **1931**, I, 2614.

[11]) G. Barger, J. u. L. Eisenbrand u. E. Schlittler, Ber. **66**, 451 (1933).

[R=(CH3O)3C6H2—]
(HO)3C6H2.COOH (1)
R.COOH (2)
R.COCl (3)
R.CHO (4)
R.CO.CH2.COOC2H5 (9)
R.CH2.CH2.COOC2H5 (10)
R.CH2.CH2.CO.NH2 (8)
R.CH2.CH2.COCl (7)
R.CH2.CH2.COOH (6)
R.CH:CH.COOH (5)
R.CH2.CH2.NH2 (14)
R.CH2.CH:NOH (13)
R.CH:CH.NO2 (12)
R.CH(O.CO.CH3).C:N (11)
R.CH2.CH2.NH.CO.C6H5 (16)
R.CH(O.CO.C6H5).CH2.NH.CO.C6H5 (15)
R.CH2.C:N (20)
R.CH2.Cl (19)
R.CH2.OH (18)
(CH3O)2(OH)C6H3.CH2OH (17)

oxy-phenyl]-äthylamin[10]) bei früheren Versuchen sehr gering waren, so lag das nur an ganz geringfügig scheinenden experimentellen Einzelheiten bei der elektrolytischen Reduktion. Von entscheidender Wichtigkeit für sie ist die äußerste Reinheit der angewandten ω-Nitro-styrole, richtige Temperatur in der gesamten Apparatur, vor allem im Anodenraum, und genügend kleine Stromdichte bei hoher Stromstärke an der Kathode; bei Mengen bis 30 g Nitro-styrol erübrigt sich mechanisches Rühren, gelegentliches Aufrühren mit einem Glasstabe genügt.

Die Ausbeuten an reinem Mescalin-hydrochlorid und auch anderen Trimethoxy- und Triäthoxy-phenyl-äthylaminen, die wir in dieser Weise darstellten, betrugen immer ungefähr 80 % der theoretischen, auf das ω-Nitro-styrol berechnet. Dazu ist es aber nötig, die Temperatur in der gesamten Apparatur zunächst ungefähr 6 Stunden auf 20° zu halten, und sie dann langsam auf 40° steigen zu lassen. Das erreicht man am besten so, daß man die Anode durch eine Kühlschlange kühlt, deren abfließendes Wasser weiter zur Kühlung des Außengefäßes benutzt wird. Leider lassen sich die Amine aus den Endlösungen nicht einfach mit Alkali freimachen und abdestillieren, sondern man muß sie erst in Äther oder Benzol aufnehmen und aus diesen Lösungen, am besten mit Salzsäuregas, die Hydrochloride fällen, die sich gut umlösen lassen.

Die zur Reduktion verwandten ω-Nitro-styrole (12) lassen sich nicht durch einfaches Stehenlassen der Aldehyde (4) mit Nitro-methan und Katalysatoren wie Methylammoniumchlorid[12]) gewinnen, da dabei zu viel Polymerisationsprodukte auftreten. Die schon für die Herstellung des 3,4,5-Trimethoxy-ω-nitro-styrols angegebene Vorschrift[1a]) mußte also für dieses und auch die anderen Styrole beibehalten werden; es empfahl sich nur, bei der Darstellung größerer Mengen besser zu kühlen und stärker zu rühren.

Dagegen konnten Verbesserungen bei der Herstellung der Aldehyde aufgefunden werden. Vor allem läßt sich der auch für andere Arbeiten[13]) mitunter sehr wertvolle 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd (4) noch besser gewinnen. Die Methylierung

[12]) E. Knoevenagel u. L. Walter, Ber. **37**, 4502 (1904).
[13]) Z. B. K. Brass u. H. Kranz, Ann. Chem. **499**, 175 (1932).

und auch die Äthylierung der Gallussäure und des Pyrogallols läßt sich eleganter und besser als bisher bekannt[14]) in einer Rührapparatur[15]) unter Stickstoffatmosphäre durchführen. Die zur Reduktion nach Rosenmund benutzten Trialkoxy-benzoesäure-chloride (3) werden im Gegensatz zu allen früheren Angaben[1]) besser nicht mit Phosphorpentachlorid hergestellt; man kann die Chlorierung mit frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid durchführen, wobei man Säurechloride erhält, die nach einmaligem Destillieren bei Unterdruck rein genug zur katalytischen Reduktion sind. Alle Schwierigkeiten, die bei der Destillation der mit Phosphorpentachlorid hergestellten Chloride früher auftraten, werden so leicht umgangen.

Nach den im folgenden gegebenen Vorschriften sind im Laufe der Zeit große Mengen Mescalin und seine Isomeren und Homologen gewonnen worden. Die Angaben über die Durchführung der elektrolytischen Reduktion der ω-Nitro-styrole zu Phenyl-äthylaminen sind so genau wie möglich gegeben; denn nach unseren weiteren Erfahrungen, über die noch zu berichten sein wird, handelt es sich hierbei um ein allgemein anwendbares und das bei weitem beste Verfahren zur Herstellung der kostbaren substituierten Phenyl-äthylamine.

Beschreibung der Versuche

I. β-[3,4,5-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin (Mescalin) (14)

1. 3,4,5-Trimethoxy-benzoesäure (2)

In einem Dreihalsschliffkolben mit Thermometer, Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter, Kühler und Rührer[15]) wurde in Stickstoffatmosphäre eine Aufschwemmung von 200 g Gallussäure in 200 ccm Wasser mit einer noch warmen Lösung von 300 g technischem Natriumhydroxyd in 600 ccm Wasser versetzt. Dann wurde innerhalb einer Stunde in die ungefähr 40° warme Lösung bei intensivstem Rühren 600 g frisch destilliertes Dimethylsulfat unter weiterem Durchleiten von Stickstoff eingetropft. Nach Zugabe einer kalten, möglichst konz. Lösung von 50 g techn. Natriumhydroxyd wurde die Lö-

[14]) F. Mauthner, Organic Syntheses, Sammelband 1, 522 (1932); Chem. Zentralbl. 1932, II, 3869.

[15]) J. Friedrichs, Chemfa 4, 367 (1931).

sung 3 Stunden unter Rückfluß gekocht, auf Zimmertemperatur abgekühlt und auf eine Kältemischung aus 800 ccm konz. Salzsäure und Eis gegossen. Die schneeweiß ausfallende Trimethyl-gallussäure wurde abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und sofort aus 1000 ccm 40 prozent. Alkohol umgelöst. Lange Nadeln. Schmp. 169°. Ausbeute 208 g (92% d. Th.).

2. 3,4,5-Trimethoxy-benzoylchlorid (3)

500 g Trimethoxy-benzoesäure wurden mit 285 ccm frisch über Leinöl destilliertem Thionylchlorid 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und das noch warme, bräunliche Rohprodukt aus einem Claisenkolben mit ausgezogenen Ansätzen (Gummistopfen werden stark angegriffen) bei Unterdruck destilliert. Bei 18 mm Druck und 185° gingen 510 g (= 93% d. Th.) Trimethoxy-benzoylchlorid über. Schmelzpunkt 77°.

3. 3,4,5-Trimethoxy-benzaldehyd (4)

Eine Lösung von 200 g 3,4,5-Trimethoxy-benzoylchlorid in 1000 ccm über Natrium getrocknetem, frisch destilliertem Xylol wurde mit 60 g 5prozent. Palladium-Bariumsulfat-Katalysator versetzt und im Ölbade auf 150° erhitzt, während in die siedende Lösung ein kräftiger, mit Kaliumpermanganat und konz. Schwefelsäure gewaschener Wasserstoffstrom eingeleitet wurde. Als die Salzsäureentwicklung nach 60—80 Stunden aufgehört hatte, wurde die Lösung vom Katalysator abgesogen und der Aldehyd in der üblichen Weise über die Bisulfitverbindung gereinigt. Ausbeute 120 g (= 70,6% d. Th.) schneeweißer Aldehyd vom Schmp. 74°.

4. 3,4,5-Trimethoxy-ω-nitro-styrol (12)

Eine Lösung von 100 g Trimethoxy-benzaldehyd in 200 ccm Alkohol wurde mit 40 ccm Nitro-methan[16]) versetzt und unter mechanischem Rühren auf 0° abgekühlt. Unter weiterem intensiven Rühren wurde eine auch auf 0° abgekühlte

[16]) F. C. u. M. G. Whitmore, Organic Syntheses, Sammelband 1, 393 (1932); Chem. Zentralbl. 1932, II, 3542.

Lösung von 45 g reinem Kaliumhydroxyd in 45 ccm Wasser und 90 ccm Methanol in die mit Eis gekühlte Aldehyd-Nitromethan-Lösung so eingetropft, daß in jeder Sekunde etwa ein Tropfen fiel. Nachdem das Reaktionsgemisch noch 15 Min. im Eis gestanden hatte, wurde es mit derselben Tropfgeschwindigkeit in eine Kältemischung aus 500 ccm konz. Salzsäure und Eis eingetropft, die weiter dauernd gerührt wurde; von Zeit zu Zeit wurde Eis zugegeben, so daß die Temperatur nie über -10^0 stieg. Das als hellgelber, voluminöser Brei ausgefallene Nitro-styrol wurde scharf abgesogen, mit Wasser gründlich gewaschen und 2mal aus 700 ccm Alkohol umgelöst. Ausbeute 96 g (= 78,7% d. Th.). Starke, gelbe Platten vom Schmp. 120 bei 121^0 [5]).

5. β-[3,4,5-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin (Mescalin) (14)

a) Apparatur zur elektrolytischen Reduktion

In einem Filterstutzen von 500 ccm Inhalt (*F*) stand als Anodenraum eine poröse Zelle (*Z*) aus Haldenwanger Porzellan von den Ausmaßen 75 × 160 mm, deren 70 mm breiter, glasierter Rand ein Heraufsaugen und Verschmieren der zu reduzierenden

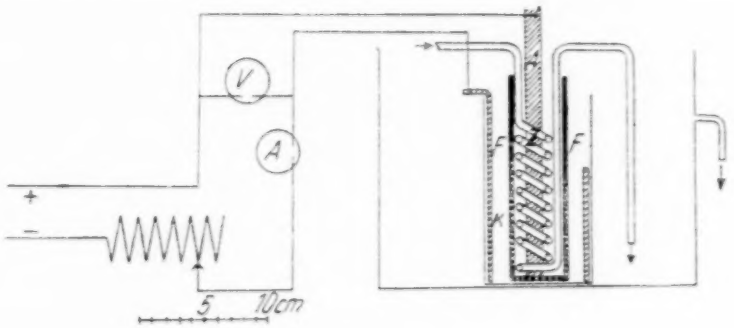


Fig. 1

Lösung verhinderte. Der Anodenraum wurde mit einer Lösung von 25 ccm konz. Schwefelsäure in 175 ccm Wasser beschickt. Als Anode (*A*) diente ein Blei- oder Kohlestab, der von einer gläsernen, eng gewundenen Kühlschlange umgeben war. Das durch sie geflossene Wasser wurde weiter zum Kühlen des gesamten Filterstutzens in das Außengefäß geleitet. Durch entsprechende Regelung des Kühlwasserstromes ließ sich die gesamte Reduktionslösung in den ersten 6 Stunden auf 20^0

halten; in den letzten Stunden wurde die Temperatur langsam auf 40° gesteigert, um einen fast quantitativen Verlauf der Reduktion zu gewährleisten. Im Außenraum stand als Kathode (*K*) ein Bleiblech (220/90/2 mm), das vor jedem Versuche elektrolytisch in verdünnter Schwefelsäure mit Bleisuperoxyd beschlagen wurde.

b) Reduktion

Eine Lösung von 30 g 3,4,5-Trimethoxy-ω-nitro-styrol in 100 ccm Eisessig und 100 ccm Alkohol wurde mit 50 ccm konz. Salzsäure versetzt und in den Kathodenraum gegeben; der Anodenraum wurde bis zum äußeren Niveau der Kathodenflüssigkeit mit der verdünnten Schwefelsäure angefüllt. Nun wurde 12 Stunden lang ein Strom von 5—6 Amp. durch die Apparatur geleitet, so daß an der Kathode die Stromdichte ungefähr 3 Amp. betrug.

Nach beendeter Reduktion wurde der Inhalt des Kathodenraumes filtriert, bei Unterdruck zur Trockne gedampft und der Rückstand in 300 ccm Wasser aufgenommen. Etwa nicht umgesetztes Styrol wurde durch 2maliges Ausschütteln mit Essigester beseitigt und der dabei in Lösung gegangene Ester durch einmaliges Ausäthern wieder entfernt. Die so erhaltene Lösung des salzsauren Mescalins wurde im Scheidetrichter mit Äther überschichtet und das Amin mit einer kalten konz. Lösung von 100 g techn. Natriumhydroxyd freigemacht. Die nach 4maligem Ausäthern erhaltene ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Amin mit trocknem Salzsäuregas gefällt. Nach 2maligem Umlösen aus absolutem, trocknem, unvergälltem Alkohol wurde vollkommen reines Mescalinhydrochlorid als weiße Blättchen vom Schmp. 184° in einer Ausbeute von 24 g (= 77,3% d. Th.) erhalten.

II. β-[2,3,4-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin

1. 1,2,3-Trimethoxy-benzol

wurde in besserer Ausbeute als früher angegeben[1a]) erhalten, als in einer Rührapparatur[15]) in Stickstoffatmosphäre zu einer Mischung von 100 g Pyrogallol in 400 ccm Wasser und 350 g frisch destilliertem Dimethylsulfat innerhalb von 7 Stunden eine kalte Lösung von 120 g techn. Natriumhydroxyd in

500 ccm Wasser getropft wurde. Das Trimethyl-pyrogallol, das sich als helle körnige Masse abschied, wurde abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. $Sdp._{12}$ 140°. Ausbeute 106 g (= 78% d. Th.).

2. 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd

wurden wie früher angegeben[1a]) hergestellt. Aus 165 g reinem 1,2,3-Trimethoxy-benzol und 75 g wasserfreier Blausäure wurden 113 g (= 58,7% d. Th.) 2,3,4-Trimethoxy-benzaldehyd vom $Sdp._{11}$ 160° erhalten.

3. 2,3,4-Trimethoxy-ω-nitro-styrol

wurde daraus wie unter I, 4 beschrieben, hergestellt. Nach Umlösen aus 500 ccm Alkohol betrug die Ausbeute 101 g (= 73,3% d. Th.). Lange, orangerote Blättchen, Schmp. 79°.

$C_{11}H_{13}O_5N$ Ber. N 5,86 Gef. N 5,67

4. β-[2,3,4-Trimethoxy-phenyl]-äthylamin

Eine Lösung von 10 g 2,3,4-Trimethoxy-ω-nitro-styrol in 100 ccm Alkohol und 100 ccm Eisessig wurde mit 50 ccm konz. reiner Salzsäure versetzt und wie unter I, 5 beschrieben 5 Stunden elektrolysiert. Das Hydrochlorid wurde aus 25 ccm trocknem Alkohol und 250 ccm Essigester umgelöst. Feine Blättchen. Ausbeute 9 g (= 87,2% d. Th.). Schmp. 167°.

$C_{11}H_{18}O_3NCl$ Ber. N 5,66 Gef. N 5,77

Pikrat: Schmp. 137°, kleine rechteckige Platten aus Alkohol.

$C_{17}H_{20}O_{10}N_4$ Ber. N 12,73 Gef. N 12,81

Die Base geht bei 170°/12 mm als wasserhelles Öl über.

III. β-[3,4,5-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

1. 3,4,5-Triäthoxy-benzoesäure

Wie unter I, 1 beschrieben, wurden 200 g Gallussäure in der Rührapparatur[15]) mit 600 g frisch destilliertem Diäthylsulfat und 300 g techn. Natriumhydroxyd in 600 ccm Wasser alkyliert. Zur Verseifung des gebildeten Esters wurde das Reaktionsgemisch 6 Stunden mit einer konz. Lösung von 110 g

techn. Natriumhydroxyd unter Rückfluß gekocht. Die mit Säure ausgefällte Triäthyl-gallussäure wurde mehrmals unter Aufkochen mit Tierkohle aus 1200 ccm Alkohol und 2100 ccm Wasser umgelöst. Sie krystallisierte dann in langen, weißen Nadeln vom Schmp. 112°[17]. Ausbeute 160 g (= 59,2% d. Th.).

2. 3,4,5-Triäthoxy-benzoylchlorid

45 g reine Triäthoxy-benzoesäure wurden mit 18 ccm Thionylchlorid (frisch über Leinöl destilliert) auf dem Wasserbade umgesetzt. Das bei 180° unter 12 mm Druck übergehende Säurechlorid erstarrte bald zu einer leicht gelb gefärbten Krystallmasse. Ausbeute 45 g (= 93,2% d. Th.).

3. 3,4,5-Triäthoxy-benzaldehyd

42 g Triäthoxy-benzoylchlorid wurden in 200 ccm über Natrium destilliertem Xylol gelöst und innerhalb von 24 Stunden, wie bei I, 3 beschrieben, zum Aldehyd reduziert. Die Xylollösung wurde mit Bisulfit ausgeschüttelt und die angesäuerte Bisulfitlösung, da keine feste Bisulfitverbindung erhalten werden konnte, mit Äther ausgeschüttelt. Das nach dem Wegdampfen des Äthers zurückbleibende gelbe Öl wurde mit 16 ccm Nitromethan zum 3,4,5-Triäthoxy-ω-nitro-styrol kondensiert. Der 3,4,5-Triäthoxy-benzaldehyd schmilzt aus wäßrigem Alkohol umgelöst bei 68°.

$C_{13}H_{18}O_4$	Ber.	C 61,34	H 7,56
	Gef.	„ 61,39	„ 7,60

4. Das 3,4,5-Triäthoxy-ω-nitro-styrol

wurde aus Alkohol umgelöst. Gelbgrüne, feine Nädelchen, Schmp. 102°. Ausbeute 24 g (= 55,4% d. Th., auf Triäthoxy-benzoylchlorid berechnet).

$C_{14}H_{19}O_5N$	Ber. N 5,0	Gef. N 5,16

5. β-[3,4,5-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

10 g 3,4,5-Triäthoxy-ω-nitro-styrol wurden, wie unter I, 5 beschrieben, elektrolytisch reduziert. Ausbeute 8 g Hydro-

[17]) W. Will u. K. Albrecht, Ber. 17, 2099 (1884).

chlorid (= 77,7% d. Th.). Aus einem Gemisch von 40 ccm absolutem, trocknem Alkohol und 250 ccm Essigester umgelöst große, silberig glänzende Blättchen vom Schmp. 175°.

$C_{14}H_{24}O_3NCl$ Ber. N 4,83 Gef. N 4,92

Siedepunkt der als wasserhelles Öl übergehenden Base 181°/10 mm.

Pikrat, aus Alkohol umgelöst: feine, gelbe Nädelchen vom Schmp. 155°.

$C_{20}H_{26}O_{10}N_4$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,65

IV. β-[2,3,4-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

1. 1,2,3-Triäthoxy-benzol

Wie unter II. 1 angegeben, wurden in derselben Rührapparatur 100 g Pyrogallol mit 400 g frisch destilliertem Diäthylsulfat und 120 g techn. Natriumhydroxyd unter Stickstoff alkyliert. Zur Verseifung des überschüssigen Diäthylsulfats wurde die Lösung mit 100 g techn. Natriumhydroxyd in 300 ccm Wasser nach vorsichtigem Anheizen 5 Stunden gekocht und dann das Triäthoxy-benzol mit Wasserdampf übergetrieben. Zu einer hellgelben Masse erstarrendes Öl. Siedepunkt$_9$ 130°. Ausbeute 102 g (= 61,2% d. Th.).

2. 2,3,4-Triäthoxy-benzaldehyd

wurde nach Gattermann wie unter II, 2 beschrieben dargestellt. Schmelzpunkt des Aldehyds 70°.[18]) Sdp.$_{11}$ 175°.

3. 2,3,4-Triäthoxy-ω-nitro-styrol

10 g Triäthoxy-benzaldehyd wurden mit 5 ccm Nitromethan kondensiert.[5]) Das mit einem Gemisch von Eis und Salzsäure ausgefällte Styrol wurde aus wenig Alkohol umgelöst: gelbe, verfilzte Nädelchen vom Schmp. 102°. Ausbeute 8 g (= 76,2% d. Th.).

$C_{14}H_{19}O_5N$ Ber. N 5,0 Gef. N 5,16

[18]) W. Will u. O. Jung, Ber. **17**, 1088 (1884).

4. β-[2,3,4-Triäthoxy-phenyl]-äthylamin

6 g 2,3,4-Triäthoxy-ω-nitro-styrol wurden, wie vorher beschrieben, in 5 Stunden zum Amin reduziert und auch in derselben Art und Weise aufgearbeitet. Ausbeute an Hydrochlorid 4,5 g (= 72,8% d. Th.). Schmelzpunkt nach Umlösen aus 15 ccm trocknem absolutem Alkohol und 150 ccm Essigester 185°, silberig glänzende Blättchen.

$C_{14}H_{24}O_3NCl$ Ber. N 4,83 Gef. N 5,11

Das Pikrat krystallisierte aus Alkohol in kleinen, derben Nädelchen vom Schmp. 142°.

$C_{20}H_{26}O_{10}N_4$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,62

Die Base siedete bei 165°/11 mm und ging als wasserhelles Öl über.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir ergebenst für die Unterstützung mit Apparaten und Ausgangsmaterialien, durch die die Arbeit erheblich gefördert wurde.

Mitteilung aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Zur Kenntnis des Carvacrols, I

p-Aceto-carvacrol

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 31. März 1933)

Aus später und anderorts darzulegenden Gründen war die Gewinnung von bisher unbekannten Derivaten des Carvacrols und dessen Carbonylverbindungen erforderlich.

Zunächst sei über einige Substitutionsprodukte des schon von K. W. Rosenmund und W. Schnurr[1]) und K. W. Rosenmund und Chienchi Wha[2]) erhaltenen p-Aceto-carvacrols berichtet und betreffs der Darstellung dieser Substanzen Nachfolgendes mitgeteilt:

Die oben genannten Autoren erlangten das als Ausgangsstoff benötigte Keton sowohl nach dem Verfahren von R. Behn[3]) als auch durch Umlagerung[4]) des Carvacrylacetates mittels Aluminiumchlorid und bekamen in beiden Fällen quantitative Ausbeute. — Wurde unter den vorläufig und bisher angewandten, im experimentellen Teil angegebenen Bedingungen für die Bereitung von p-Aceto-carvacrol die Friedel-Crafts sche[5]) Reaktion herangezogen, konnte gezeigt werden, daß die Menge des bei 121° schmelzenden Produktes nicht mehr als 40% der zu erwartenden betrug, und daß bei der Behandlung von Carvacrylacetat mit Aluminiumchlorid nach der Vorschrift von

---

[1]) Ann. Chem. **460**, 80 (1928).

[2]) Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266**, 407 (1928).

[3]) D.R.P. 95901; Frdl. **5**, 143 (1897); Chem. Zentralbl. **1898**, I, 1223.

[4]) Vgl. hierzu K. Fries u. G. Finck, Ber. **41**, 4272 (1908); K. Fries u. W. Pfaffendorf, Ber. **43**, 214 (1910); K. Fries u. R. Frellstedt, Ber. **54**, 717 (1921).

[5]) R. Behn, a. a. O.

K. W. Rosenmund im Mittel 23% gewonnen wurden. — Hierbei wurde beobachtet, daß der Schmelzpunkt aller nach der ersterwähnten Methode erhaltenen Substanzen vor der Umkrystallisation nicht über 94° lag, diese nach Umkrystallisation aus Xylol oder Methylalkohol bei 98—99° oder 99—100° sinterten, dann bei 121° schmolzen und daß das durch Umlagerung erlangte Keton vor Umkrystallisation durchschnittlich einen Schmelzpunkt von 112° hatte, nach Umkrystallisation aus Xylol bei 121°, durch nachfolgende Umkrystallisation aus 70prozent. Methylalkohol bei 127° schmolz, welche Konstante bei nochmaliger Umkrystallisation aus Xylol sich nicht mehr änderte, und daß eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit der nach R. Behn und der nach K. W. Rosenmund dargestellten Verbindung Sintern bei 122° und Schmelzen bei 126° erkennen ließ. — Da weder das eine noch das andere Verfahren hinsichtlich der Höhe der Ausbeute zufrieden stellte, wurde von der Annahme G. Perriers[1]) und der Bestätigung von J. Boeseken[2]) Gebrauch gemacht, bei diesen Versuchen im Mittel 35% eines vor Umkrystallisation bei 122°, nach einmaliger Umkrystallisation aus Xylol bei 127° schmelzenden Produktes erlangt und daher diese Arbeitsweise für die Bereitung des p-Aceto-carvacrols benutzt.

Das Studium der Einwirkung von Halogen auf das in Frage stehende Keton und dessen Derivate ist Gegenstand einer Untersuchung, deren Ergebnis später veröffentlicht werden wird.

Nitrierung des p-Aceto-carvacrols mit 1 Teil Salpetersäure in Eisessig lieferte 70% einer mono-Nitroverbindung vom Schmp. 157°, in der die Stellung der Nitrogruppe auch deshalb als in ortho zum Hydroxyl bezeichnet werden darf, da Reduktion dieser Substanz zu dem nachfolgend erwähnten Amin führte, das bei der Kondensation mit Acetophenon nach P. Friedlaender[3]) bzw. O. Fischer[4]) kein Chinolinderivat

[1]) Compt. rend. **116**, 1298 (1893); Ber. **26**, Ref. 538 (1893); **33**, 815 (1900).

[2]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 19 (1900); **20**, 102 (1901); Chem. Zentralbl. **1900**, I, 756; **1901**, I, 1263.

[3]) Ber. **15**, 2574 (1882); **16**, 1833 (1883); **25**, 175 (1892).

[4]) Ber. **19**, 1036 (1886).

ergab. — Von den bis jetzt hergestellten Äthern des nitrierten p-Aceto-carvacrols besitzt der Methyläther einen an frische Birnen erinnernden Geruch. — Behandlung des Nitro-p-aceto-carvacrols mit Salpetersäure zeitigte das 3,6-Dinitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol. — Durch Zinn und Salzsäure wurden aus dem nitrierten Keton 46%, mit Natriumhydrosulfit in Natronlauge 95% des Amino-p-aceto-carvacrols erhalten, das bei 100° schmilzt. — Aus dem Äthyläther der eben erwähnten Base konnte nach dem D.R.P. 97012[1]) das 3-Oxy-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol vorläufig in einer Ausbeute von 37% gewonnen werden, welche Substanz gleichfalls ein Ausgangsmaterial bildet.

Beschreibung der Versuche

(Durchgeführt von Paul Beetz)

Darstellung von 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol nach R. Behn[2])

10 g Carvacrol (E. Merck) vom Sdp. 237°, gelöst in 50 ccm sorgfältig getrocknetem, zweimal destilliertem Nitrobenzol (E. Merck), wurden in einem 300 ccm-Kjeldahlkolben mit 7 g eben destilliertem Acetylchlorid (E. Merck, pro analysi) versetzt, hierauf unter Kühlung mit fließendem Wasser und Umschwenken innerhalb einer ½ Stde. 30 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthesi) in 12—15 Portionen zugefügt und dann der Kolben — weiter mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen — 24 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach dieser Zeit wird auf ½ kg aus destilliertem Wasser hergestelltes Eis gegossen, 40 ccm Salzsäure (D. 1,19) zugegeben, ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt, mit etwa 150 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Phase dreimal mit je 50 ccm 2n/1-Natronlauge — bis zur Farblosigkeit derselben — extrahiert, die vereinigten alkalischen Auszüge nach Zusatz von ein wenig Tierkohle aufgekocht, filtriert, das Filtrat mit konz. Salzsäure bis zur eben beginnenden Trübung versetzt und hierauf 2 Stunden unter Kühlung mit fließendem Wasser stehengelassen. Nun wird die braune, voluminöse Fällung, deren Menge nach Trocknen bei Zimmertemperatur im Mittel 0,1—0,3 g beträgt und die nur geringe

[1]) Kalle u. Comp., Frdl. **5**, 151 (1898); Chem. Zentralbl. **1898** II, 521.

[2]) D.R.P. 95901 (1901); Chem. Zentralbl. **1898**, I, 1223; K. W. Rosenmund u. Chienchi Wha, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **266**, 407 (1928).

Mengen der angestrebten Substanz enthält, abfiltriert, das Filtrat in der Kälte mit 2n/1-Salzsäure angesäuert, 12 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der schwach braun gefärbte, aus langen Nadeln bestehende Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und 24 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure und festem Kali getrocknet. Die Menge des kreidigen, bei 93—94° schmelzenden Produktes beträgt 9,5 g. Umkrystallisation aus 20 ccm Xylol ergibt 8,1 g breiter Nadeln vom Schmelzpunkt 99°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 65 ccm Benzin liefert ein bei 98—99° sinterndes, bei 108° schmelzendes Produkt. Nochmalige Umkrystallisation aus 14 ccm Xylol zeitigt 6 g farbloser, dünner Nadeln, die bei 98—99° sintern und bei 115—116° schmelzen. Umkrystallisation dieser aus 20 ccm Methylalkohol ergibt 5 g Krystalle, deren Schmelzpunkt nach Sintern bei 99—100° bei 121° liegt. Nachfolgende Umkrystallisation aus 11 ccm Xylol erhöht nicht den Schmelzpunkt. K. W. Rosenmund und Chienchi Wha[1]) geben 120° an.

Darstellung von 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol nach K. W. Rosenmund und W. Schnurr[2])

10 g nach E. Paternó[3]) gewonnenes 2-Acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol vom Sdp. 245° (korr.) werden in einem 300 ccm-Kjeldahlkolben in 45 ccm sorgfältig getrocknetem, zweimal destilliertem Nitrobenzol (E. Merck) gelöst, 9 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthesi) unter Umschwenken innerhalb einer $^1/_2$ Stunde in 8—10 Portionen zugesetzt und diese Mischung 24 Stunden unter Chlorcalciumverschluß und öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wird auf $^1/_2$ kg aus destilliertem Wasser hergestelltes Eis gegossen, 20 ccm Salzsäure (D. 1,19) zugegeben, $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt und nun der Versuch in der vorstehend beschriebenen Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 3 g eines bei 112° schmelzenden Produktes. Umkrystallisation aus 5 ccm Xylol liefert 2,4 g schwach brauner Nadeln vom Schmp. 121°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 50 ccm 70-prozent. Methylalkohol ergibt 2 g farbloser Nadeln, die bei 127° schmelzen. Umkrystallisation derselben aus 4 ccm Xylol erhöht nicht den Schmelzpunkt. — Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit der nach R. Behn bereiteten, bei 121° schmelzenden Substanz läßt Sintern bei 122° und Schmelzen bei 126° beobachten.

0,1382 g Subst.: 0,3810 g CO_2, 0,1051 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber. C 74,95	H 8,39
	Gef. „ 75,19	„ 8,51

[1]) A. a. O.

[2]) Ann. chem. **460**, 80 (1928).

[3]) Gazz. chim. ital. **5**, 19 (1875); Ber. 8, 71 (1875).

Darstellung von 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol unter Benutzung der Methode von G. Perrier[1])

10 g Carvacrol (E. Merck) (Sdp. 237°), gelöst in 35 ccm sorgfältig getrocknetem, zweimal destilliertem Nitrobenzol (E. Merck) werden in einem 300 ccm-Kjeldahlkolben mit einer frisch hergestellten, unter Feuchtigkeitsabschluß 5 Minuten auf dem Wasserbade gelinde erwärmten Mischung von 9,8 g feinst gepulvertem Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthesi) und 5,8 g eben destilliertem Acetylchlorid (E. Merck, pro analysi) in 6—8 Portionen innerhalb von 15 Minuten versetzt, die so erlangte Flüssigkeit unter öfterem Umschwenken 24 Stunden bei Zimmertemperatur unter Chlorcalciumverschluß stehengelassen und der Versuch dann wie oben aufgearbeitet. Ergebnis: 4,5 g eines bei 122° schmelzenden Produktes. Umkrystallisation aus 6 ccm Xylol liefert 4 g farbloser Nadeln vom Schmp. 127°. Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem nach K. W. Rosenmund und W. Schnurr erhaltenen 5-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 127°) läßt keine Depression beobachten.

Die über dieses Keton bisher gemachten Angaben[2]) seien nachfolgend ergänzt: Die Verbindung löst sich leicht in n-Propyl-, i-Propyl-, i-Butyl-, Amylalkohol, Chloroform, Toluol, Xylol, heißem Chlorbenzol und Pseudo-cumol. — Aus Amylalkohol kommen lange, schmale, meist büschelförmig vereinigte Prismen, aus Chloroform lange Prismen von sechseckigem Querschnitt, aus Tetrachloräthan lange, derbe Prismen, aus Pseudo-cumol breite, kurze Prismen. — Die Substanz ist mit Wasserdampf flüchtig (1 g derselben benötigte etwa 3,5 Liter Wasser) und unzersetzt destillierbar. Der Siedepunkt liegt bei 308—309°. — Bei Zusatz der Lösungen der Salze von Li, Be, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ru, Rh, Ag, Cd, Sn, Ba, Ce, Au, Hg und Pb zu einer 1prozent. Lösung des Na-Salzes des in Frage stehenden Produktes bilden sich weiße, krystallinische Fällungen. — Das Na-Salz erscheint in langen, weißen, seidenglänzenden Nadeln, die sich bei 20° in etwa 8 Teilen

[1]) Ber. **26**, Ref., 538 (1893); Ber. **33**, 815 (1900).
[2]) Vgl. hierzu K. W. Rosenmund u. Mitarbeiter, a. a. O.

Wasser lösen. — Zusatz von 2 n/1-Eisenchlorid zur wäßrigen oder alkoholischen Lösung dieses Ketons läßt nicht den Eintritt einer bemerkenswerten Färbung beobachten.

5-Acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,5 g p-Aceto-carvacrol (Schmp. 127°) und 7,5 g Acetylchlorid werden 8 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt und dann der Versuch in bekannter Weise aufgearbeitet. Menge des Rohproduktes: 1,6 g. Schmp. 63°. Umkrystallisation aus 23 ccm Benzin ergibt 1,4 g farbloser, würfelförmiger Krystalle, die bei 66° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 11 ccm 70prozent. Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1419 g Subst.: 0,3727 g CO_2, 0,0994 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_3$	Ber. C 71,75	H 7,75
	Gef. „ 71,63	„ 7,84

Das Acetyl-derivat löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und heißem Benzin, fast nicht in Wasser.

3-Nitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

4 g feinst gepulvertes p-Aceto-carvacrol (Schmp. 127°) werden in 4 g Eisessig aufgeschlämmt, diese Suspension auf −5° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren innerhalb einer $^1/_2$ Stunde eine Mischung von 2,2 g Salpetersäure (D. 1,4) und 4,4 g Eisessig tropfenweise zugesetzt, 2 Stunden in der Kältemischung, weitere 2 Stunden in kaltem Wasser stehengelassen, in 120 ccm Eiswasser gegossen, 12 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der Niederschlag salpetersäurefrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 4,85 g. Schmelzpunkt nach Sintern bei 90° bei 136—137°. Umkrystallisation aus 25 ccm 70prozent. Alkohol liefert 2,5 g schwach gelber Nadeln, die bei 157° schmelzen. Aus der Mutterlauge werden 1,3 g Substanz vom Schmp. 143° gewonnen, die nach Umkrystallisation aus 10 ccm Benzol bei 157° schmilzt. — Umkrystallisation der so erlangten 3,4 g aus 25 ccm Xylol läßt keine Erhöhung des Schmelzpunkts beobachten.

0,1288 g Subst.: 7,1 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N$ Ber. N 5,91 Gef. N 6,18

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol und Chloroform, in heißem Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Petroläther und Benzin. — Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert die Verbindung unzersetzt. — Eisenchlorid erzeugt keine Färbung.

3-Nitro-5-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1 g des Nitroproduktes (Schmp. 157°) wird mit 5 g Acetylchlorid 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und dann der Versuch, wie beim 5-Acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol mitgeteilt, aufgearbeitet. Die Menge der zwölf Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz beträgt 0,9 g. Schmp. 88°. Zweimalige Umkrystallisation aus 8 ccm und 6 ccm Benzin ergibt farblose, oft verwachsene Oktaeder, die bei 95° schmelzen. — Umkrystallisation aus 70prozent. Alkohol farblose Blättchen vom Schmp. 75°.

0,1046 g Subst.: 4,7 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{14}H_{17}O_5N$ Ber. N 5,01 Gef. N 5,07

Das Acetyl-derivat löst sich leicht in Äther, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Benzol, heißem Benzin, fast nicht in Wasser.

3-Nitro-5-acetyl-2-methoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,9 g des Nitroproduktes (Schmp. 157°) werden in 8 ccm 6prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge gelöst, 1,14 g Methyljodid zugesetzt, diese Lösung 10 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung erwärmt, dann in 120 ccm Eiswasser gegossen, 1,5 g Kaliumhydroxyd zugefügt, 20 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt und der Niederschlag mit n/1-Kalilauge bis zur Farblosigkeit des Filtrates, hierauf halogenfrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 1,6 g. Schmp. 64°. Umlösen aus 15 ccm Äther erhöht nicht den Schmelzpunkt. Umkrystallisation aus 7 ccm 70prozent. Alkohol liefert 1,35 g farbloser Plättchen, die bei 66° schmelzen.

0,2007 g Subst.: 9,8 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{13}H_{17}O_4N$ Ber. N 5,58 Gef. N 5,47

Der Methyläther löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol und Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

3-Nitro-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,9 g Nitroprodukt (Schmp. 157°), 8 ccm 6prozent. absolutalkoholische Kalilauge und 1,2 g Äthyljodid werden 10 Stunden wie oben beschrieben erwärmt und dann der Versuch in gleicher Weise aufgearbeitet. Ergebnis: 0,35 g rückgewonnenes Ausgangsmaterial und 1,65 g schwach gelber Plättchen vom Schmp. 90°. Umlösen aus Äther und Umkrystallisation aus 8 ccm 70prozent. Alkohol ergibt 1,5 g farbloser Krystalle, die bei 90° schmelzen.

0,1899 g Subst.: 8,8 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{14}H_{19}O_4N$ Ber. N 5,28 Gef. N 5,19

Der Äthyläther löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und Benzin, fast nicht in Wasser. — Die Substanz besitzt einen süßlichen, an frische Birnen erinnernden Geruch.

3-Nitro-5-acetyl-2-isoamyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

Aus 1,9 g Nitro-produkt, gelöst in 8 ccm 6prozent. absolutalkoholischer Kalilauge, und 1,6 g i-Amyljodid nach 15stündigem Kochen und Aufarbeitung wie angegeben: 0,85 g zurückgewonnenes Ausgangsmaterial und 1,3 g bei 73° schmelzende Substanz. Umlösen aus Äther und Umkrystallisation aus 10 ccm 70prozent. Alkohol liefert 1,1 g Prismen vom Schmp. 73°.

0,2105 g Subst.: 8,7 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{17}H_{25}O_4N$ Ber. N 4,56 Gef. N 4,63

Der Isoamyläther löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform und Benzol, leicht in heißem Benzin, ziemlich schwer in Petroläther, fast nicht in Wasser.

3-Nitro-5-acetyl-2-benzyloxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

Aus 1,9 g Nitroprodukt, gelöst in 8 ccm 6prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge, 1,1 g frisch destilliertem Benzylchlorid nach 10stündigem Erhitzen und Aufarbeitung wie früher: 0,4 g zurückgewonnenes Ausgangsmaterial und 2 g schwach gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 100—101°. Umlösen aus 25 ccm Äther und Umkrystallisation aus

25 ccm 80prozent. Alkohol ergibt 1,85 g farbloser, meist zu Drusen vereinigter, sehr kleiner Nadeln, die bei 103° schmelzen.

0,1974 g Subst.: 7,3 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{19}H_{21}O_4N$ Ber. N 4,28 Gef. N 4,18

Der Benzyläther löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und Propyläther, fast nicht in Wasser.

3,6-Dinitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

5 g des Nitroproduktes (Schmp. 157°) werden in 5 g Eisessig aufgeschlämmt, diese Suspension auf 0° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren innerhalb einer halben Stunde eine Mischung von 3 g Salpetersäure (D. 1,4) und 6 g Eisessig tropfenweise zugesetzt, 2 Stunden im Eis, weitere 2 Stunden in kaltem Wasser stehengelassen, in 150 ccm Wasser gegossen, 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der gelbe, krystallinische Niederschlag salpetersäurefrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 4,3 g. Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 52°. Zwecks Reinigung wird zunächst in 90 ccm heißem Petroläther gelöst, die Lösung filtriert und in einer Kältemischung stark abgekühlt. Es scheiden sich 3,5 g leuchtend gelber, sehr harter, meist zu Drusen verwachsener Nadeln ab, die bei 55° schmelzen. Umkrystallisation aus 16 ccm 70prozent. Alkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1543 g Subst.: 13,8 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 10,07

Das Dinitro-p-aceto-carvacrol löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol und Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem Petroläther und Benzin, schwer in Wasser.

Auf Zusatz von 2n/1-Eisenchlorid färbt sich die wäßrige, gegen Lackmus ein wenig sauer reagierende Lösung der Substanz schwach violett. Zusatz zur alkoholischen Lösung läßt nicht den Eintritt einer bemerkenswerten Färbung beobachten.

3-Amino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

I. 2,5 g 3-Nitro-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 157°) und 11,5 ccm Salzsäure (1:1) werden auf dem Wasserbade erwärmt, innerhalb von 2 Stdn.

portionsweise 3,8 g Zinn zugesetzt, der Kolbeninhalt unter öfterem Umschwenken weitere 12 Stunden erhitzt, dann mit 200 ccm Wasser verdünnt, 80 ccm n/1-Soda zugefügt, viermal mit je etwa 100 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit Natriumsulfat getrocknet, $^2/_3$ des Äthers abdestilliert und der Rest im Vakuum verdunstet. Es bleibt 1 g hellbrauner Nadeln zurück, die bei 97° schmelzen. Umkrystallisation aus 20 ccm Benzin erhöht den Schmelzpunkt auf 100°. Nochmalige Umkrystallisation aus demselben Mittel unter Zuhilfenahme von ein wenig Tierkohle liefert weiße Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2012 g Subst.: 12,3 ccm N (19°, 742 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,82

Das Amin löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser — aus diesem kommen farblose Prismen — und Benzin, leicht in heißem Benzol. — Das Produkt löst sich leicht in 2n/1-Mineralsäuren.

Das Chlorhydrat, dargestellt durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung der Substanz in Äther, bildet schwach rötliche Plättchen, die bei etwa 199—200° u. Zers. schmelzen. — Die farblose Lösung des salzsauren Salzes wird durch Natrium-hypochlorit gelb gefärbt. Die Lösung der freien Base in verdünnter Essigsäure durch Natriumhypochlorit kirschrot. — Durch Zusatz von 1 Tropfen 2n/1-Eisenchlorid wird die wäßrige oder alkoholische Lösung der in Frage stehenden Verbindung olivgrün.

II. 5 g Nitro-p-aceto-carvacrol werden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 200 ccm n/1-Natronlauge gelöst, bei 80—90° unter Umschwenken innerhalb von 10 Minuten in kleinen Portionen 15 g Natriumhydrosulfit hinzugefügt, die nun hellgelbe Flüssigkeit sofort filtriert, das Filtrat rasch abgekühlt, in der Kälte mit konz. Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, 6 Stunden im Eisschrank stehengelassen, dann der Niederschlag sulfatfrei gewaschen, scharf abgepreßt und 20 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 4 g. Schmelzpunkt 98°. Umkrystallisation aus 80 ccm Benzin erhöht den Schmelzpunkt auf 100°. — Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem sub I beschriebenen Produkt läßt keine Depression beobachten.

3-Acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol

1 g Amin (Schmp. 100°) und 5 g Acetylchlorid werden 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf der Kolben-

inhalt zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 10 ccm 2n/1-Natronlauge 1 Stunde digeriert, die Flüssigkeit nun auf ein mit Wasser befeuchtetes Filter gebracht, das Filtrat mit konz. Essigsäure angesäuert, der Niederschlag nach 12stündigem Stehen im Eisschrank chlorfrei gewaschen und 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 0,7 g. Schmp. 139°. Umkrystallisation aus 5 ccm 60prozent. Alkohol ergibt weiße, breite Nadeln, die bei 144° schmelzen.

0,1108 g Subst.: 5,6 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{14}H_{19}O_3N$ Ber. N 5,62 Gef. N 5,69

Das Acetylprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, heißem Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, schwerer in heißem Wasser, fast nicht in Petroläther und Benzin, leicht in 2n/1-Natron- und Kalilauge.

5-Acetyl-7-methyl-4-isopropyl-((4).(5)-benzolo-(1).(3)-oxazol)

5 g Amin (Schmp. 100°) und 5 ccm 100prozent. Ameisensäure werden auf dem Drahtnetz 7 Stunden in schwachem Sieden erhalten, dann wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand auf Ton gestrichen und 24 Stunden im Vakuum über festem Kali aufbewahrt. Menge: 4,4 g. Schmelzpunkt 43°. Destillation dieser Substanz liefert einen größtenteils aus Wasser bestehenden Vorlauf und ein bei 300—302° übergehendes, schwach gelb gefärbtes Produkt, das in der Vorlage sofort zu langen, bei 46° schmelzenden Nadeln erstarrt. Menge: 3,5 g. Nochmalige Destillation liefert lange, farblose Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1532 g Subst.: 8,6 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{13}H_{15}O_2N$ Ber. N 6,45 Gef. N 6,38

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Tetralin und besitzt einen eigenartigen Geruch.

Beim Stehenlassen von 1 Teil Substanz mit 20 Teilen 2n/1-Natronlauge bei im Mittel 20° wurde beobachtet, daß nach 48 Stunden etwa 50% des Produktes mit dunkelgelber Farbe gelöst war. Beim Stehenlassen von 1 Teil Substanz mit 20 Teilen 2n/1-Salzsäure bei im Mittel 20° erschienen nach 48 Stunden etwa 50% mit schwach violetter Farbe gelöst.

3-Amino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

4,5 g 3-Nitro-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 90°) werden in 18,5 ccm Salzsäure (1 : 1) aufgeschlämmt, auf dem Wasserbade innerhalb von 2 Stunden portionsweise 6 g Zinn zugesetzt, hierauf 18 Stunden erhitzt, dann filtriert, 250 ccm 2 n/1-Natronlauge zugegeben, 50 Stunden im Eisschrank stehengelassen, nun der Niederschlag chlorfrei gewaschen und 20 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 3,4 g. Schmp. 52°. Zwecks Reinigung wird in 40 ccm n/1-Salzsäure gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat mit Natronlauge alkalisiert, 2 Stunden in eine Kältemischung gestellt, die Fällung wie früher gewaschen und getrocknet. Menge: 3,2 g. Schmp. 54°. Umlösen aus 25 ccm Äther und Umkrystallisation aus 30 ccm Petroläther liefert farblose, derbe rhombische Krystalle, die bei 57° schmelzen.

0,1786 g Subst.: 9,2 ccm N (18°, 756 mm).

$C_{14}H_{21}O_2N$ Ber. N 5,96 Gef. N 5,89

Das Amin löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Benzin, heißem Petroläther, fast nicht in Wasser, leicht in 2 n/1-Mineralsäuren.

3-Acetamino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,3 g des eben beschriebenen Amins vom Schmp. 57° und 3,9 g Acetylchlorid werden 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und der Versuch dann in früher beschriebener Weise aufgearbeitet. Menge des Rohproduktes: 1,35 g. Schmelzpunkt 68°. Umkrystallisation aus 10 ccm 60 prozent. Alkohol ergibt 1,1 g feiner, langer Nadeln, die bei 70° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 5 ccm Benzin erhöht auf 76°.

0,1911 g Subst.: 8,6 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{16}H_{23}O_3N$ Ber. N 5,05 Gef. N 5,13

Das Acetyl-derivat löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Petroläther, Benzin und Benzol, fast nicht in Wasser.

6-Nitro-3-acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,5 g 3-Acetamino-5-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 144°) werden in 1,5 g Eisessig aufgeschlämmt, diese Suspension auf — 5° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren innerhalb von einer $^1/_2$ Stunde eine Mischung von 0,7 g Salpetersäure (D. 1,4) und 1,4 g Eisessig tropfenweise zugesetzt und hierauf wie beim 3-Nitro-5-acetyl-carvacrol angegeben verfahren. Menge des Rohproduktes: 1,4 g. Schmelzpunkt 158°. Umkrystallisation aus 20 ccm Toluol liefert 1,3 g langer, haarförmiger Krystalle, die bei 162° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 12 ccm 50prozent. Methylalkohol erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1748 g Subst.: 14,9 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{14}H_{18}O_5N_2$ Ber. N 9,52 Gef. N 9,68

Die Nitroverbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, heißem Benzol, Toluol und Xylol, schwer in Wasser, fast nicht in Petroläther und Benzin.

3-Oxy-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,2 g 3-Amino-5-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 57°) werden in einem Gemisch von 4 g Wasser und 1,4 g 50prozent. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf — 8° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren 0,35 g Natriumnitrit in 1 ccm Wasser innerhalb von 10 Minuten in der Kältemischung weiter gerührt, die klare, rotbraune Lösung in ein auf 145° erhitztes Gemisch von 2 g Wasser, 7 g konz. Schwefelsäure und 4 g wasserfreiem Natriumsulfat portionsweise innerhalb von 15 Minuten gegossen, wobei darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht unter 135° sinkt, dann erkalten gelassen, die Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand sulfatfrei gewaschen, in 30 ccm 2 n/1-Natronlauge gelöst, die Lösung filtriert, das Filtrat mit 2 n/1-Salzsäure angesäuert, 48 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der Niederschlag chlorfrei gewaschen und 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 0,6 g. Schmelzpunkt nach Sintern bei 55° bei 64°. Umlösen aus 10 ccm Äther erhöht den Schmelzpunkt auf 66°. Zweimalige Umkrystallisation aus 70 ccm und 60 ccm

Petroläther ergibt farblose Krystalle, die bei 86° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 3 ccm Äther rhombische Platten vom Schmp. 88°. Nochmalige Umkrystallisationen aus 50 ccm Petroläther und hierauf aus 700 ccm Wasser lassen keine Änderung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1484 g Subst.: 0,3863 g CO_2, 0,1121 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_3$	Ber. C 71,14	H 8,54
	Gef. „ 70,99	„ 8,45

Die Verbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Benzol und heißem Benzin, schwerer in Petroläther, sehr schwer in heißem, fast nicht in kaltem Wasser. — Eisenchlorid verursacht keine Färbung.

Mitteilung aus der Chem. Abteilung des Deutschen Hygienischen Institutes, Prag

Zur Kenntnis des Carvacrols, II

o-Aceto-carvacrol

Von **Hanns John**

(Eingegangen am 31. März 1933)

Bei der Darstellung von p-Aceto-carvacrol nach R. Behn[1]) wurde beobachtet, daß dieses bei 98—100° sinterte, bei 121° schmolz, und daß bei der Umkrystallisation desselben, insbesondere aus 2,2 Teilen Xylol, aus der Mutterlauge eine durch Krystallform und Schmelzpunkt verschiedene, in den sonstigen Eigenschaften aber ähnliche Substanz gewonnen wird. Bei Anwendung der Methode von G. Perrier[2]) konnte die Entstehung dieses Nebenproduktes nicht festgestellt werden, und das hierbei erlangte Keton besaß einen weitaus höheren Schmelzpunkt.

Diese Befunde brachten die Vermutung nahe, daß bei dem erstgenannten Verfahren sich gleichzeitig eine dem p-Aceto-carvacrol isomere Verbindung bilde, zumal das aus den Mutterlaugen sich ausscheidende Produkt schmelzpunktskonstant erhalten wurde, die Analysen gut für ein Aceto-carvacrol stimmende Werte ergaben, und die Nitrierung der nach R. Behn bereiteten, einmal umkrystallisierten Substanz zwei mono-Nitroderivate lieferte. — K. W. Rosenmund und W. Schnurr[3]) zogen bereits die Möglichkeit der Bildung von o-Oxy-ketonen

[1]) D.R.P. 95901; Frdl. **5**, 143 (1897); Chem. Zentralbl. **1898**, I, 1223; K. W. Rosenmund u. W. Schnurr, Ann. Chem. **460**, 80 (1928).

[2]) Compt. rend. **116**, 1298 (1893); Ber. **26**, Ref. 538 (1893); **33**, 815 (1900); hierzu J. Boeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **19**, 19 (1900); **20**, 102 (1901); Chem. Zentralbl. **1900**, I, 756; **1901**, I, 1263.

[3]) K. W. Rosenmund u. W. Schnurr, Ann. Chem. **460**, 60, 64 (1928).

in Betracht — stellten einige dar —, nach diesen Autoren aber soll bei Thymol und Carvacrol eine solche praktisch nicht eintreten.

Die Tatsache, daß die eben erwähnte Verbindung bei den einzelnen, nach R. Behn durchgeführten Versuchen regelmäßig in immerhin recht beträchtlicher Menge — im Mittel 10 % des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Rohproduktes — erlangt wurde, ließ es angebracht erscheinen, das Entstehen dieser Substanz näher zu studieren und gegebenenfalls die Ausbeute zu erhöhen.

Zunächst wurde gefunden, daß von diesem Isomeren viel mehr erhalten wird, wenn bei einem Ansatz von 10 g Carvacrol statt 30 g Aluminiumchlorid 35 g genommen werden und daß eine weitere Steigerung dieses Ergebnis nicht ändert. — Anwendung eines größeren Überschußes von Acetylchlorid (8,8 g statt 7 g), mehr Nitrobenzol (75 und 100 ccm statt 50 ccm), längeres Stehenlassen der Versuche bei Zimmertemperatur (120 statt 48 Stunden), Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 40—45°, Zugabe von trocknem Chlorwasserstoff (in die Lösung von 10 g Carvacrol in 50 ccm Nitrobenzol 1 g eingeleitet), von je 0,5 g Wasser, Aluminiumbronze, Naturkupfer C, wasserfreiem Eisenchlorid, Zinkchlorid, Zinnchlorür, 5 g granuliertem Zink, 0,5 g Quecksilberchlorid, 7,2 g Quecksilberoxyd, 0,5 g Borsäureanhydrid und 0,5 g Jod zu den Lösungen von je 10 g Carvacrol in je 50 ccm Nitrobenzol vor dem Zufügen des Acetylchlorids (7 g) und Aluminiumchlorids (35 g) — unter immer und in jeder Hinsicht vollständig gleich gehaltenen Bedingungen — ließ keine nennenswerte Änderung des Reaktionsverlaufes erkennen. — Wurde in derselben Weise Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid zugesetzt, konnte gezeigt werden, daß bei Gegenwart von z. B. 3 g Phosphortrichlorid oder 3,4 g Phosphoroxychlorid die Ausbeute an dem angestrebten Produkt steigt, und bei Versuchen, die 5 g Phosphoroxychlorid und 0,1 g Magnesiumchlorid in 15 g Carvacrol enthielten, deren Durchführung nachfolgend beschrieben ist, waren 56 % der so erlangten Substanz o-Aceto-carvacrol.

An dieser Stelle sei bemerkt, daß diese und die das p-Aceto-carvacrol betreffende Untersuchung bereits im Juli v. J. experimentell abgeschlossen war. Der im September-Heft

der „Berichte“ von Cortin D. Nenitzescu und Jon P. Cantuniari[1]) veröffentlichten Arbeit, in welcher u. a. gleichfalls Phosphoroxychlorid bei der Friedel-Craftsschen Reaktion — jedoch zu einem anderen Zwecke — verwendet wird, wurde hinsichtlich der oben erörterten Bestrebungen lediglich eine Bestätigung des früher schon selbst erlangten Befundes, daß über derartige Kondensationen bisher in der Literatur sehr wenig und nur indirekt darauf bezughabende Angaben vorliegen, entnommen. — Der Umstand, daß die Versuche von Cortin D. Nenitzescu und Jon P. Cantuniari und die eigenen nicht nur zeitlich, sondern zudem sachlich vollkommen voneinander unbhängig sind, gestattet es sowohl, an der Erlangung eines möglichst quantitativ verlaufenden Darstellungsverfahren für das o-Aceto-carvacrol weiter zu arbeiten, als auch die Beeinflussung der Friedel-Craftsschen Reaktion durch derlei Zusätze bei anderen Substanzen zu studieren.

Organischen Lösungsmitteln gegenüber verhalten sich p- und o-Aceto-carvacrol fast gleich, doch ist das o-Isomere durchwegs leichter löslich. — Die Krystallform der in Frage stehenden Substanzen macht eine deutliche Unterscheidung möglich. Das p-Oxy-keton kommt aus fast allen hierzu verwendeten Flüssigkeiten in breiten, farblosen Nadeln oder langen Prismen, das Isomere bildet trikline, farblose, dicke Tafeln von oft 5 mm Länge, 3 mm Breite und 2 mm Dicke, die teilweise Treppenwachstum und meist nur 3 Flächenpaare zeigen, wodurch sie rhomboederähnlich erscheinen. An einigen kleineren Krystallen wurden Ecken abstumpfende Flächenpaare beobachtet. Am Goniometer geben nur vereinzelte Flächen meßbare Signale. Die Krystalle besitzen eine starke Doppelbrechung. Der optische Charakter ist negativ. Die Brechungsexponenten liegen zwischen 1,6 und 1,7. Der Achsenwinkel ist sehr klein. $2E = 17^0$.[2]) — Das p-Aceto-carvacrol schmilzt bei 127°, die o-Verbindung scharf bei 100°. Die Siedepunkte dieser Substanzen liegen nicht weit auseinander. Das o-Keton

[1]) Ber. **65**, 1449 (1932).

[2]) Diese Untersuchung wurde am Mineralogisch-petrographischen Institut (Vorstand Prof. Dr. M. Stark) d. Deutschen Universität in Prag von Herrn Priv.-Doz. Dr. W. R. Zartner durchgeführt, dem auch hier nochmals bestens gedankt sei.

ging bei 305°, das p-Aceto-carvacrol bei 309° über. Mit Wasserdampf sind beide Carvacrole flüchtig. Das o-Derivat brauchte nur etwa die Hälfte des für die gleiche Menge p-Produkt erforderlichen Wassers. — Von den Alkalisalzen dieser Phenole erscheint das Natriumsalz des o-Aceto-carvacrols leichter löslich. Beide Stoffe lösen sich ziemlich leicht bei Zimmertemperatur in konz. Ammoniak und in n/1-Soda. — Aus dem Verlauf der Kurve, die durch Schmelzpunkts-Bestimmungen von Gemischen dieser Isomeren erlangt wurde, kann geschlossen werden, daß wahrscheinlich ein einfaches Eutektikum — ohne Bildung einer Verbindung — vorliegt.

Über die Halogenierung des o-Aceto-carvacrols und dessen Derivate wird später berichtet werden. — Das bei 151° schmelzende mono-Nitroprodukt, das lichtempfindlich ist, wurde durch Behandlung des Ketons mit 1 Mol. Salpetersäure (und 10% Überschuß) in Eisessig in einer Menge von 67% erhalten. Das 5,6-Dinitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol schmilzt bei 119°. — Reduktion des Nitro-o-aceto-carvacrols führte zu dem entsprechenden Amin, dessen N-Acetylprodukt wasserlöslich ist. — Aus dem Kalisalz dieses Acetamino-o-aceto-carvacrols und Äthyljodid wurde das 5-Acetamino-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol gewonnen, das gleichfalls einen Ausgangsstoff darstellt.

Beschreibung der Versuche

(Durchgeführt von Paul Beetz)

3-Acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

I. 10 g Carvacrol (E. Merck) vom Sdp. 237° werden in einem 300 ccm-Kjeldahlkolben in 50 ccm sorgfältig getrocknetem, zweimal destilliertem Nitrobenzol (E. Merck) gelöst, 7 g frisch destilliertes Acetylchlorid (E. Merck, pro analysi) und innerhalb einer ½ Stunde unter Kühlung mit fließendem Wasser und lebhaftem Umschwenken 35 g feinst gepulvertes Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthesi) in 15—18 Portionen zugesetzt und hierauf der Kolben unter Chlorcalciumverschluß bei Zimmertemperatur — im Mittel 20° C — 48 Stunden stehengelassen. Dann wird auf ½ kg aus destilliertem Wasser bereitetes Eis gegossen, 50 ccm Salz-

säure (D. 1,19) zugefügt, $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, nach Erkalten mit etwa 150 ccm Äther extrahiert, der ätherische Auszug dreimal mit je 50 ccm 2n/1-Natronlauge ausgeschüttelt, aus den vereinigten alkalischen Flüssigkeiten der Äther durch 1stündiges Einblasen von Luft entfernt, Tierkohle zugesetzt, aufgekocht, filtriert, das Filtrat in der Kälte bis zur eben beginnenden Trübung mit konz. Salzsäure versetzt und 2 Stunden mit fließendem Wasser gekühlt. Hierauf wird filtriert — die Menge der am Filter verbleibenden braunen, voluminösen Fällung, die nur wenig der angestrebten Substanz enthält, beträgt im Mittel 0,1—0,3 g — das Filtrat in der Kälte mit 2n/1-Salzsäure angesäuert, 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag chlorfrei und neutral gewaschen und 16 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Menge: 8,6 g. Schmp. 85°. Dieses Produkt wird in 19 ccm heißem Xylol gelöst, die Lösung filtriert, 5 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen, die ausgeschiedenen kleinen, bei 100—101° schmelzenden Krystallnadeln — im Mittel 5 g — auf einer Nutsche gesammelt und $^2/_3$ der Mutterlauge abdestilliert. Beim Erkalten fallen große, rhombische Krystalle aus. Menge: 2,3 g. Diese Substanz sintert bei 84 bis 85° und schmilzt bei 91°. Umkrystallisation aus 5 ccm Xylol erhöht den Schmelzpunkt auf 98°. Nochmalige Umkrystallisation aus 3,3 g Xylol liefert bei 100° schmelzende Krystalle. Nachfolgende Umkrystallisationen aus 7,5 ccm Benzin und aus 2 ccm Xylol lassen keine Veränderung des Schmelzpunktes beobachten.

0,1276 g Subst.: 0,3515 g CO_2, 0,0967 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_2$	Ber. C 74,95	H 8,39
	Gef. „ 75,13	„ 8,48

Das Keton löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, i-Butyl- und Amylalkohol, Aceton, Chloroform, Tetrachloräthan, Benzol, Toluol, Chlorbenzol, heißem Xylol, Pseudo-cumol und Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser. — Die Verbindung kommt aus Xylol oder Pseudocumol in farblosen, derben, rhombischen Krystallen. — Die Substanz ist mit Wasserdampf flüchtig (1 g brauchte etwa $1^3/_4$ Liter Wasser) und unzersetzt destillierbar. Der Siedepunkt liegt bei 305°. — Zusatz von 2n/1-Eisenchlorid zur

wäßrigen oder alkoholischen Lösung läßt nicht den Eintritt einer bemerkenswerten Färbung beobachten.

Einwirkung von Aluminiumchlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Magnesiumchlorid

II. 15 g Carvacrol (Sdp. 237°), 5 g Phosphoroxychlorid (E. Merck, puriss.) und 0,1 g Magnesiumchlorid (E. Merck, pro analysi) werden im Paraffinbad innerhalb von 2 Stunden unter Rückflußkühlung allmählich auf 150° erhitzt, die Mischung $^1/_2$ Stunde auf dieser Temperatur gehalten, abgekühlt, 75 ccm sorgfältig getrocknetes, zweimal destilliertes Nitrobenzol, 10,5 g Acetylchlorid (E. Merck, pro analysi) innerhalb einer $^1/_2$ Stunde unter Kühlung mit fließendem Wasser und lebhaftem Umschwenken 53 g Aluminiumchlorid (E. Merck, wasserfrei, pro synthesi) zugesetzt und der Versuch nach 48 stündigem Stehen, wie sub I beschrieben, aufgearbeitet. Ergebnis: 4,1 g eines bei 83° schmelzenden Produktes. Umkrystallisation aus 9 ccm Xylol und Behandlung der so erlangten Mutterlauge wie früher liefert im Mittel 1 g eines bei 96° schmelzenden Gemisches und 2,3 g Keton vom Schmp. 100°.

3-Acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

3 g o-Aceto-carvacrol werden mit 15 g Acetylchlorid 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann $^2/_3$ der Flüssigkeit abdestilliert, der Rest zur Trockne gebracht, in Äther gelöst, diese Lösung dreimal mit je 20 ccm 2n/1-Natronlauge extrahiert, neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther entfernt und der Rückstand destilliert. Nach einigen Tropfen Vorlauf geht die Hauptmenge 3,1 g bei 291—293° über. Nochmalige Destillation ergibt 2,9 g einer bei 293° siedenden, farblosen Flüssigkeit, die vorläufig weder durch Reiben noch durch langes Abkühlen auf −20° erstarrte.

0,1293 g Subst.: 0,3411 g CO_2, 0,0912 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_3$	Ber. C 71,75	H 7,75
	Gef. „ 71,95	„ 7,89

Das Acetylprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Petroläther, Benzin und Benzol, fast nicht in Wasser.

3-(ω-Benzal)-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

2 g o-Aceto-carvacrol (Schmp. 100°), gelöst in 20 ccm absolutem Alkohol, 2 g Benzaldehyd und 4 g 50 prozent. Natronlauge werden 10 Stunden bei etwa 35—40° unter öfterem Umschwenken stehen gelassen. Dann wird mit 200 ccm Wasser verdünnt, filtriert, portionsweise mit insgesamt 400 ccm Äther ausgeschüttelt und der Äther nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Die Menge des zurückbleibenden Produktes beträgt 2 g. Schmp. 98°. Umkrystallisation aus 100 ccm Benzin ergibt 1,7 g gelber, rechteckiger Platten, die bei 103° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 85 ccm 60 prozent. Methylalkohol zeigt schwach gelbe Platten vom Schmp. 104°. Nochmalige Umkrystallisation aus 80 ccm Benzin erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1435 g Subst.: 0,4268 g CO_2, 0,0899 g H_2O.

$C_{19}H_{20}O_2$	Ber. C 81,38	H 7,20
	Gef. „ 81,12	„ 7,01

Die Benzalverbindung löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Tetrachloräthan, Benzol und Toluol, schwer in Benzin, fast nicht in Wasser.

5-Nitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

4 g feinst gepulvertes o-Aceto-carvacrol (Schmp. 100°) werden in 4 g Eisessig aufgeschlämmt, diese Suspension auf — 5° abgekühlt, unter lebhaftem Rühren innerhalb einer ½ Stunde eine Mischung von 2,2 g Salpetersäure (D. 1,4) und 4,4 g Eisessig tropfenweise zugesetzt, 2 Stunden in der Kältemischung, weitere 2 Stunden in kaltem Wasser stehen gelassen, in 120 ccm Eiswasser gegossen, 12 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, dann der Niederschlag salpetersäurefrei gewaschen und 20 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 4,1 g. Die Substanz sintert bei 86—87° und schmilzt bei 137—138°. Umkrystallisation aus 10 ccm 70 prozent. Alkohol liefert 2,3 g schwach gelber Platten vom Schmp. 148°. Durch Einengen der Mutterlauge und Aufstreichen des ausgeschiedenen Produktes auf Ton werden 1,4 g vom Schmp. 142° erlangt, die aus 11 ccm Benzol 1 g vom Schmp. 149° ergeben. Nach Umkrystallisation dieser 2,3 g und 1 g aus 8,5 ccm Xylol: 2,9 g farbloser Platten, die bei 151° schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus 230 ccm Benzin zeitigt kleine, farblose,

meist ästchenförmig angeordnete Krystalle vom gleichen Schmelzpunkt.

0,1827 g Subst.: 9,9 ccm N (18°, 742 mm).

$C_{12}H_{15}O_4N$ Ber. N 5,91 Gef. N 6,08

Das Nitroprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthyl- und i-Propylalkohol, leicht in heißem Xylol und Chlorbenzol, schwer in heißem Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

Die Verbindung färbt sich bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht bereits nach 10 Minuten dunkelrot. Diese Rotfärbung erfolgt auch bei längerem Liegen in zerstreutem Tageslicht. Der Schmelzpunkt bleibt hierbei unverändert und durch einmalige Umkrystallisation — am besten aus 70prozent. Alkohol — werden wieder farblose Krystalle erhalten.

5-Nitro-3-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,5 g Nitro-o-aceto-carvacrol (Schmp. 151°) und 7,5 g Acetylchlorid werden 6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird zur Trockne gebracht, der Rückstand dreimal mit je 15 ccm n/1-Kalilauge verrieben, chlorfrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 1,7 g. Schmelzpunkt 83°. Aus 8 ccm Benzin lange, derbe, farblose Nadeln vom Schmp. 85°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 15 ccm 50prozent. Alkohol ergibt kleine, sechseckige Platten, die bei 87° schmelzen. Nochmalige Umkrystallisation aus 7 ccm Benzin erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1683 g Subst.: 7,7 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{14}H_{17}O_5N$ Ber. N 5,01 Gef. N 5,14

Das Acetylderivat löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol und Toluol, leicht in heißem Benzin, fast nicht in Petroläther und Wasser.

Die Verbindung färbt sich im direkten Sonnenlicht nach etwa 15 Minuten und bei längerem Liegen im zerstreutem Tageslicht hellbraun. Der Schmelzpunkt bleibt hierbei unverändert und durch einmalige Umkrystallisation aus 50prozent. Alkohol werden wieder farblose Krystalle erhalten.

5-Nitro-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,9 g Nitro-o-aceto-carvacrol (Schmp. 151°), gelöst in 8 ccm 6prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge und 1,2 g

Äthyljodid werden 10 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt, dann der Kolbeninhalt in 120 ccm Eiswasser gegossen, 1,5 g Kaliumhydroxyd zugefügt, 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt, der Niederschlag nun mit n/1-Kalilauge bis zur Farblosigkeit des Filtrates, hierauf halogenfrei gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 1,7 g. Schmp. 43°. Umlösen aus Äther und Umkrystallisation aus 10 ccm 70 prozent. Alkohol liefert 1,6 g farbloser Plättchen vom gleichen Schmelzp.

0,1714 g Subst.: 8,1 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{14}H_{19}O_4N$ Ber. N 5,28 Gef. N 5,36

Der Äther löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Chloroform, Benzol, Petroläther und Benzin.

5,6-Dinitro-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

3 g des mono-Nitroproduktes (Schmp. 151°) werden in 3 g Eisessig suspendiert, auf 0° abgekühlt, innerhalb von 30 Minuten eine Mischung von 1,8 g Salpetersäure (D. 1,4) und 6 g Eisessig tropfenweise zugesetzt und dann, wie beim 5-Nitro-o-aceto-carvacrol angegeben, verfahren. Menge des Rohproduktes: 2,3 g. Diese Substanz sintert bei 98° und schmilzt bei 109°. Umkrystallisation aus 20 ccm Benzin liefert 1,9 g meist büschelförmig verwachsener, breiter, gelber Nadeln vom Schmp. 114°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 9 ccm 40 prozent. Essigsäure erhöht den Schmelzpunkt auf 119°, der sich durch nochmalige Umkrystallisation aus Benzin nicht mehr ändert.

0,1457 g Subst.: 12,9 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{12}H_{14}O_6N_2$ Ber. N 9,93 Gef. N 10,03

Das Dinitroprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Eisessig, Benzol und Toluol, leicht in heißem Benzin, schwer in Petroläther und Wasser. — Auf Zusatz von 2 n/1-Eisenchlorid färbt sich die wäßrige Lösung der Verbindung schwach rotviolett.

5-Amino-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

I. 2,5 g des Nitro-o-aceto-carvacrols und 11,5 g Salzsäure (1 : 1) werden auf dem Wasserbade erwärmt, innerhalb

von 2 Stunden portionsweise 3,8 g Zinn zugegeben, hierauf weitere 12 Stunden erhitzt, dann der Kolbeninhalt, wie beim 3-Amino-p-aceto-carvacrol in der vorstehenden Abhandlung beschrieben, aufgearbeitet und der nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Rückstand aus 5 ccm Toluol umkrystallisiert. Die so erlangten 1,1 g würfelförmiger Krystalle schmelzen bei 117°. Nachfolgende Umkrystallisation aus 25 ccm Benzin erhöht nicht den Schmelzpunkt.

0,1870 g Subst.: 10,9 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{12}H_{17}O_2N$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,64

Die Löslichkeit des Amins in organischen Mitteln, 2n/1-Mineralsäuren und Wasser stimmt mit der des 3-Amino-p-aceto-carvacrols überein.

Das Chlorhydrat bildet weiße, glänzende Plättchen, die bei 202—203° unter Braunfärbung schmelzen. — Die farblose Lösung des salzsauren Salzes färbt sich durch Natriumhypochlorit gelb. Die Lösung der freien Base in verdünnter Essigsäure wird durch Natriumhypochlorit kirschrot. — Eisenchlorid bewirkt in der wäßrigen Lösung des Amins keine Färbung, die alkoholische färbt sich smaragdgrün.

II. 5 g Nitroprodukt (Schmp. 151°), gelöst in 200 ccm n/1-Natronlauge, werden mit 15 g Natriumhydrosulfit wie bereits angegeben behandelt und der Versuch in gleicher Weise zu Ende geführt. Menge des Rohproduktes: 4 g. Schmp. 115°. Aus 100 ccm Benzin 3,8 g farbloser Krystalle vom Schmp. 117°. — Eine Misch-Schmelzpunktsbestimmung mit dem sub I erhaltenen, bei 117° schmelzenden Amin läßt keine Depression beobachten.

5-Acetamino-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1 g Amin (Schmp. 117°) wird mit 4 ccm Essigsäureanhydrid versetzt, die Lösung 2 Stunden unter öfterem Umrühren bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann 10 ccm Wasser und portionsweise unter Kühlung mit Eis 6 g Kaliumhydroxyd zugefügt, 2 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, hierauf die schwach trübe Flüssigkeit filtriert, das Filtrat mit 2n/1-Salzsäure angesäuert, 20 Stunden im Kühlschrank stehen gelassen, die Fällung durch Abpressen möglichst von der Mutterlauge befreit und 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 0,9 g. Schmp. 110°. Aus 11 ccm Benzol 0,85 g schwach brauner, großer, sechseckiger Platten, die bei

108° sintern und bei 113° schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 6,5 ccm Toluol erhöht den Schmelzpunkt auf 118°. Nochmalige Umkrystallisation aus 12 ccm Benzol ergibt farblose, sechseckige Platten vom Schmp. 120°.

0,1839 g Subst.: 9,2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_{14}H_{19}O_3N$ Ber. N 5,62 Gef. N 5,70

Das Acetylderivat löst sich leicht in Methyl-, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigsäure und Wasser, heißem Benzol, Toluol und Chlorbenzol, schwer in Äther, fast nicht in Petroläther und Benzin, bei Zimmertemperatur leicht in 2n/1-Natronlauge, nicht in 2n/1-Salzsäure. — Eisenchlorid färbt die wäßrige Lösung dieser Verbindung schwach olivengrün.

5-Acetamino-3-acetyl-2-acetoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,6 g Amin (Schmp. 117°) werden mit 8 g Acetylchlorid 3 Stunden unter Rückflußkühlung erhitzt, dann wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit 20 ccm 2n/1-Natronlauge verrieben, gewaschen, im Vakuum 20 Stunden getrocknet und die bei 89° schmelzende Substanz aus 14 ccm 60prozent. Alkohol umkrystallisiert. Nachfolgende Umkrystallisation der so erlangten 1,3 g farbloser Plättchen vom Schmp. 91° aus 24 ccm 60prozent. Methylalkohol erhöht den Schmelzpunkt auf 96°.

0,2019 g Subst.: 8,5 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{16}H_{21}O_4N$ Ber. N 4,81 Gef. N 4,73

Das Diacetylprodukt löst sich leicht in Äther, Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, fast nicht in Petroläther, Benzin und Wasser.

5-Acetamino-3-acetyl-2-äthoxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol

1,7 g 5-Acetamino-3-acetyl-2-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (Schmp. 120°), gelöst in 6,8 ccm 6prozent. absolut-alkoholischer Kalilauge und 1,1 g Äthyljodid werden 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann wird in 120 ccm Eiswasser gegossen, 1,5 g Kaliumhydroxyd zugesetzt, 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag erst mit n/1-Kalilauge bis zur Farblosigkeit des Filtrates, hierauf halogenfrei

gewaschen und 12 Stunden im Vakuum getrocknet. Menge: 1 g. Schmp. 142°. Umkrystallisation aus 50 ccm Benzin ergibt 0,85 g farbloser, breiter, meist strahlig angeordneter Nadeln, die bei 148° schmelzen.

0,1790 g Subst.: 7,9 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{16}H_{23}O_3N$ Ber. N 5,05 Gef. N 4,98

Der Äther löst sich leicht in Methyl-, Äthyl-, Propyl- und Amylalkohol, Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol und Chlorbenzol, schwerer in Äther, heißem Benzin und Wasser, fast nicht in Petroläther.

2-Phenyl-2′-isopropyl-6′-oxy-5′-methyl-chinolin-4-carbonsäure

1,05 g Isatin, gelöst in 7,35 g 33 prozent. Kalilauge und 1,5 g o-Aceto-carvacrol (Schmp. 100°) werden 10 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann wird mit 20 ccm Wasser verdünnt, filtriert, mit n/2-Salzsäure schwach angesäuert, 24 Stunden im Eisschrank aufbewahrt, der Niederschlag chlorfrei gewaschen, erst im Vakuum und später bei 100° getrocknet. Menge: 1,7 g. Schmp. 282° unter Zers. Lösen in 25 ccm n/2-Soda, Filtration der Lösung, Ansäuern derselben mit n/2-Salzsäure und Behandlung der Fällung nach 12 stündigem Stehen in Eis wie oben liefert 1,6 g Substanz vom Schmp. 283—284°. Aus 120 ccm Eisessig 1,4 g sehr kleiner, gelber Nadeln, die bei 286° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Nachfolgende Umkrystallisation aus 110 ccm Eisessig erhöht den Schmelzpunkt auf 288°. Nochmalige Umkrystallisation aus 140 ccm Tetralin zeitigt leuchtend gelbe, sehr kleine Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt.

0,2272 g Subst.: 8,5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{20}H_{19}O_3N$ Ber. N 4,36 Gef. N 4,30

0,6386 g Subst.: 19,7 ccm n/10-NaOH. Ber. 19,57.

Die Säure löst sich leicht in heißem Nitrobenzol, schwer in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Xylol, Chlorbenzol und Tetralin, fast nicht in Äther, Chloroform, Petroläther, Benzin, Benzol, Toluol und Wasser. — Die Substanz löst sich schwer in konz. Salzsäure, leicht in konz. Schwefelsäure und Salpetersäure, schwer in 2 n/1-Mineralsäuren. Aus verdünnter Salpetersäure kommen gelbe, meist büschelförmig angeordnete Nadeln.

Auf Zusatz von Lösungen der Salze von Li, Be, Al, V, Cr, Fe, Ni, Ru, Rh und Ba zu einer 1 prozent. Lösung des Natriumsalzes dieser Säure entstehen gelb gefärbte, krystallinische Niederschläge. Bei Zugabe von Lösungen der Salze von Mg, Ca, Mn, Co, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Au, Hg, Ce und Pb bilden sich meist undeutlich krystallisierte Fällungen.